



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

TiC 첨가가 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 열전 재료의
열전 특성에 미치는 영향

The effect of TiC addition on the
thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

2016 년 8 월
서울대학교 대학원
재료공학부
유 미 덕

TiC 첨가가 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 열전 재료의
열전 특성에 미치는 영향

The effect of TiC addition on the thermoelectric
properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

지도교수 박 찬

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2016 년 8 월

서울대학교 대학원

재료공학부

유 미 덕

유미덕의 석사학위 논문을 인준함

2016 년 8 월

위 원 장: 유 상 임 (인)

부위원장: 박 찬 (인)

위 원: 김 미 영 (인)

초 록

열전 재료는 고체 내의 열에너지를 전기에너지로 변환하는 제백 효과 혹은 전기에너지를 열에너지로 변환하는 펠티어 효과를 나타내는 물질을 일컫는다. 재생 가능한 에너지에 대한 요구가 증가함에 따라 열전재료의 개발이 계속되고 있다.

열전재료 중 Bi-Te계 물질은 상온영역에서 가장 상용화된 열전재료이다. p-type Bi-Te계 열전재료 중 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 은 전기전도도와 제백계수가 높아 가장 많이 사용되고 있다. 재료의 열전 성능을 개선하면 적용범위를 넓힐 수 있기 때문에 열전 효율을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 에 도핑을 하거나 나노 복합체를 형성하여 열전 효율을 향상시키려는 시도가 있었다. 하지만 TiC의 첨가가 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 열전특성에 미치는 영향에 대해 보고한 논문은 없었다.

따라서 본 연구에서는 나노크기의 TiC 첨가가 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 열전특성에 미치는 영향을 조사하였다. TiC를 첨가한 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 복합체의 열전특성을 조사하기 위해 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 TiC(70 nm) 분말을 ball milling을 이용하여 혼합하였고 TiC의 입자성장을 막기 위해 단시간에 치밀화가 가능한 통전

활성 소결법 (spark plasma sintering; SPS)을 이용하여 벌크 시편을 제조하였다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 시편과 TiC를 0.5, 1, 1.5, 2 wt % 첨가한 복합체의 열전특성을 비교한 결과 TiC를 첨가할수록 전기전도도가 증가하였는데, 이것은 격자 불일치로 인하여 자유 정공의 수가 증가하기 때문이라고 설명할 수 있다. 반면에 제백계수는 정공의 농도가 증가했음에도 불구하고 증가하는 것이 관찰되었으며, 이것은 carrier filtering effect로 설명 가능하다. 또한 nano 크기의 TiC 첨가가 포논을 산란시키는 역할을 하여 열전도도가 감소한 것이 관찰되었다. 결론적으로 TiC를 1 wt % 첨가한 시편에서 가장 높은 ZT를 나타내었는데 이것은 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 상온 ZT값 대비 48% 증가한 수치이다. TiC 첨가는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 전기전도도와 제백계수의 증가 및 열전도도의 감소를 유발하였으며 ZT를 이루는 세 가지 인자를 독립적으로 제어할 수 있다는 것을 보여줬다.

주요어: Thermoelectric, SPS, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, carrier filtering effect, TiC, additive

학번: 2014-22523

목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	5
2-1. 열전효과	5
2-2. 열에너지의 변환	9
2-3. p-type 열전재료 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 의 특징	17
2-3-1 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 의 결정구조	17
2-3-2 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 의 조성에 따른 열전특징	21
2-4. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 열전성능 향상	23
2-4-1 운반자 농도의 최적화	23
2-4-2 열전도도의 감소	27
2-4-3 carrier filtering effect	31
3. 실험방법	38
3-1. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분말 제조	38
3-2. SPS를 통한 벌크 시편 제조	40
3-3. 미세조직 관찰	48

3-4. Hall 효과 측정	49
3-5. 제백계수 및 전기전도도 측정	52
3-6. 열전도도 측정	55
3-7. X-ray diffraction(XRD) 측정	56
4. 결과 및 토의	57
4-1. 파단면의 미세구조	57
4-2. XRD 분석	63
4-3. TiC 첨가제의 영향	65
4-3-1 전기전도도 변화	65
4-3-2 열전도도의 변화	73
4-3-3 제백계수 계수의 변화	82
4-3-4 성능지수의 변화	88
5. 결론	91
6. 참고문헌	94

1. 서론

최근 들어 에너지 사용에 대한 수요가 급속히 증가하고 있지만 사용 가능한 에너지자원은 한계를 보이고 있다. 또한 화석에너지 사용에 의한 환경오염 문제를 해결하기 위해 신재생 에너지 연구에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있다.¹⁾⁻³⁾ 신재생 에너지는 태양 에너지를 이용한 발전, 풍력, 압전 그리고 열을 이용해 기전력을 발생 시키는 열전 등이 있다.⁴⁾⁻⁷⁾ 이 중 열전 변환기술은 저급 열에너지와 소규모 분산형 열에너지를 직접적으로 전기에너지로 변환할 수 있는 유일한 방식이며 거의 반영구적으로 사용가능하여 매우 친환경적인 미래형 청정 발전 시스템이다.⁸⁾

일반적으로 열전현상은 고체내의 열에너지와 전기에너지의 가역적인 에너지변환현상을 일컫는다. 과거 열전현상을 이용한 열에너지 변환기술은 에너지변환효율이 낮아 우주선의 전력공급 장치, 군용장치로 응용이 한정 되었다. 산업분야나 가전제품에 응용하기 위해서는 열에너지변환 효율을 높이는 연구가 필요하다. 열전재료의 에너지 변환 효율을 나타낼 수 있는 지표로는 무차원 성능지수(dimensionless figure of merit: ZT)

값이 사용된다.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} \quad \text{식(1)}$$

식(1)에서 S 는 제백계수, σ 는 전기전도도, k 는 열전도도, T 는 절대온도를 나타낸다. 이 ZT 값을 높이기 위해서는 분자향의 출력인자(power factor)라 불리는 $S^2\sigma$ 값을 증가⁹⁾시키거나 분모항의 열전도도 값인 k 를 감소시켜야 한다.¹⁰⁾⁻¹²⁾ 하지만 벌크(bulk)물질에서 제백계수, 전기전도도, 그리고 열전도도는 서로 종속적이기 때문에 개별적으로 제어하기 어렵다.¹³⁾ 식(1)의 세 가지 인자는 운반자 농도와 관련이 있는데 제백계수는 운반자 농도에 반비례하고 전기전도도와 열전도도는 각각 비례하기 때문에 ZT 를 향상시키는데 한계가 있다. 많은 연구자들은 이러한 한계를 극복하기 위하여 다양한 방향으로 연구를 진행 하였으며, 한계점에 부딪혔던 열전에 대한 연구의 새로운 지평을 열게 된 것은 MIT의 Dresselhaus 그룹이었다.¹⁰⁾⁻¹²⁾ 1993년 미국 MIT의 Dresselhaus 교수는 저차원의 나노구조물에서 성능지수를 이루는 각각의 인자(S , σ , k)간의 상쇄 없이 독립적인 조절이 가능하다고 주장하였다.¹³⁾ 상온용 열전물질인 Bi_2Te_3 열전소자에 나노 구조체(Nanostructure)와 양자

점(quantum dot)구조 등을 적용하였고 이러한 구조적인 해결 방법으로 포논의 제어가 가능하다는 것을 보였으며, ZT값이 1.0 이상으로 향상될 수 있다는 것을 이론적으로 주장하였다. 이러한 이론을 토대로 나노첨가제를 통해 전기전도도의 감소 없이 열전도도를 낮추기 위한 연구들이 보고되었다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 또한 나노구조체를 형성하기 위해 나노크기의 첨가제를 넣어줬을 때 첨가제와 기지상의 계면에서 carrier filtering effect가 나타나 열전도도의 감소와 제백계수의 증대를 동시에 보고한 논문들이 있다.¹⁷⁾⁻²⁴⁾ Ko 등¹⁷⁾과 Hwang 등¹⁸⁾과 Kim 등¹⁹⁾은 금속성 첨가제를 넣음으로써 포논에 의한 열전도도 감소 및 carrier filtering effect를 입증하였고, Sumithra 등²⁰⁾과 Li 등^{21),22)}은 반도체성 첨가제를 넣음으로써 Li 등²³⁾과 Dou 등²⁴⁾은 절연성 첨가제를 넣어 위와 같은 효과를 나타내었다. 일반적으로 열전도도를 낮추기 위해 비전도성 첨가제를 넣어주지만 전도성 첨가제를 나노크기로 넣어준다면 전기전도도의 감소 없이 열전도도만 감소시킬 수 있다는 연구들이 보고가 있다.^{13),25)} 하지만 전도성이 높은 TiC 첨가가 Bi-Te계 열전재료에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 보고한 논문은 없었다.

따라서 본 연구에서는 TiC 첨가를 통해 상온용 p-type 열

전물질인 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 성능지수를 높이하고자 하였다. 따라서 나노크기의 TiC를 첨가하여 전자의 산란보다 포논의 산란확률을 높임으로써 열전도도를 낮추고자 하였다. 또한 첨가제와 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 계면에서 potential barrier가 형성되면 저에너지의 정공을 차단하여 제백계수를 증대시킬 수 있는데¹⁷⁾⁻²⁴⁾ TiC 첨가를 통하여 potential barrier를 형성시켜 제백계수를 증대시키려 하였다. 진공 용융법을 이용하여 잉곳을 형성하고 이를 ball milling을 통해 분쇄한 후 70 nm의 TiC를 잉곳분말과 혼합하였다. 첨가한 나노크기의 TiC가 뭉치지 않도록 단시간 내에 소결할 수 있는 통전 활성 소결법(spark plasma sintering; SPS)을 통해 벌크(bulk)시편을 제조한 후 열전특성을 측정하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 열전효과

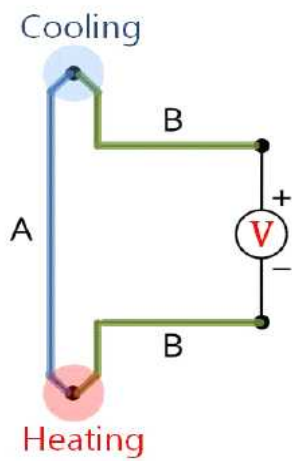
열전효과에는 제백 효과(Seebeck effect)와 펠티어 효과(Peltier effect)가 있다.(Fig. 2-1)⁸⁾

제백 효과는 1821년 독일의 물리학자 Thomas Seebeck이 서로 다른 두 금속선이 접합된 한 쪽 끝을 가열하면 접합부와 반대편사이에서 생기는 온도차에 의해 폐회로 내에 전류가 흐르는 현상을 발견하면서 열전발전에 이용하게 되었다. 펠티어 효과는 열전냉각기술로서 1843년 프랑스의 물리학자 Peltier에 의해 발견되었다. 펠티어 효과는 서로 다른 두 금속선의 양 끝을 접합시키고 전류를 흘려주면 한쪽 접합부에선 발열이 일어나고 다른 쪽 접합부에선 흡열이 일어나는 현상이다.

열전 에너지 변환 시스템은 Fig. 2-2와 같은 열전모듈을 사용한다. 열전소자는 n-type 열전소재와 p-type 열전소재를 직렬 혹은 병렬로 연결하여 제백 효과를 이용해 Fig. 2-2-(a)와 같이 열전발전에 사용하고 펠티어 효과를 이용해 Fig. 2-2-(b)와 같이 열전냉각에 사용한다.⁸⁾

열전효과를 이용한 열에너지 변환 기술에는 여러 가지 장점이 있다. 열전냉각기술은 온실가스를 유발하지 않아 친환경적이고 또한 냉각에 필요한 가스압축기가 필요하지 않기 때문에 경량화 및 소형화가 가능하다. 또한 열전발전기술은 모터와 같은 기계적 부품이 없어서 수명이 길고 작동이 단순한 장점이 있다. 이러한 장점에도 실제 응용분야가 한정적인 것은 열전 에너지 변환기술의 효율이 낮기 때문이다. 그래서 성능지수(ZT)를 높임으로서 열전 에너지 변환 효율을 높이려는 연구가 계속되고 있다.

(a) Seebeck Effect



(b) Peltier Effect

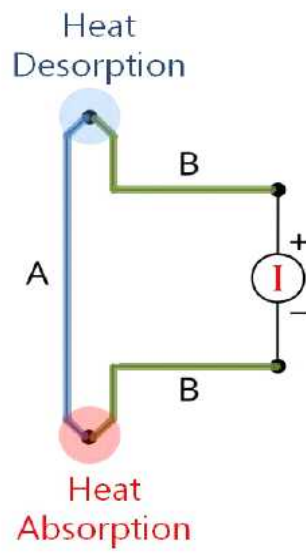
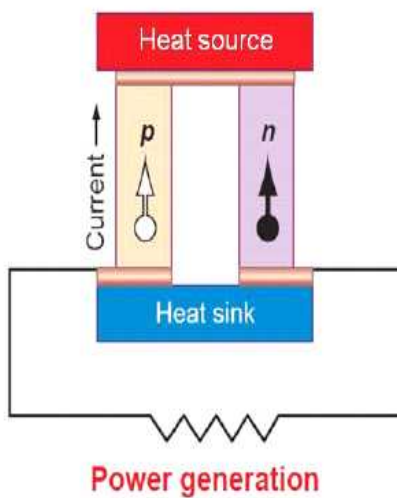


Fig. 2-1 (a)제백 효과 (b)펄티어 효과

(a) Power Generation



(b) Refrigeration

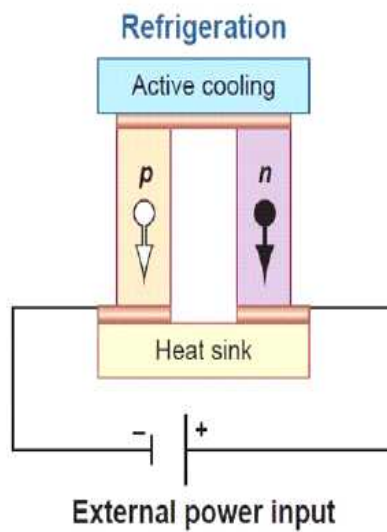


Fig. 2-2 (a)열전발전 (b)열전냉각

2-2. 열에너지의 변환

열전 에너지 변환효율은 재료의 성능지수(ZT)에 의존한다. 열전발전의 효율은 열기관내부의 에너지 손실을 고려하지 않는다면 식(2-1)로 표현된다.

식(2-1)

$$\eta(\text{Efficiency}) = \frac{\text{Load에 유입되는 전기에너지}}{\text{Hot junction에서 흡수되는 에너지}}$$

실제적인 효율을 파악하기 위해 공급되는 열 에너지량을 규명해야한다. 이 값은 고온부에서 유입된 열에너지에서 저온부로 빠져나가는 열에너지의 차이이다. 이를 각각 q_a , q_d 라 하면 다음 식(2-2), (2-3)로 표현된다. 이때, S는 n-type과 p-type 반도체간의 제백계수 차이이며 r 은 내부저항, κ 는 열전도도, 그리고 I 는 load내에 흐르는 전류이다.

$$q_a = ST_h I - \frac{rI^2}{2} + \kappa \Delta T \quad \text{식(2-2)}$$

$$q_d = ST_c I - \frac{rI^2}{2} + \kappa \Delta T \quad \text{식(2-3)}$$

시스템 내부의 다른 에너지 손실이 없다고 가정하면 발전출력(P_g)은 이 유입된 열량과 유출되는 열량과의 차이이므로 식

(2-4)와 같다.

$$P_g = q_a - q_d = (S\Delta T - rI)I = I^2 R_L \quad \text{식(2-4)}$$

이때 R_L 의 값은 Load에 걸리는 저항(외부저항)이다. 여기서 열전발전 효율 η 을 발전출력(P_g)과 초당 공급되는 열량(q_a)의 비로 정의하면 식(2-2)와 식(2-4)을 이용해서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{P_g}{q_a} = \frac{R_L S^2 \Delta T^2 / (r + R_L)^2}{ST_h I - \frac{I^2 r}{2} + k \Delta T} \quad \text{식(2-5)}$$

식(2-5)에서 R_L/r 의 값을 m 으로 정의하면 효율을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\frac{m}{1+m}}{1 + \frac{1+m}{zT_h} - \frac{\Delta T}{2T_h(1+m)}} \quad \text{식(2-6)}$$

열전 발전의 구동요소인 열전재료를 제외한 주변 부분, 즉 접촉 저항 등의 저항 값이 아주 작다고 할 때, 열전 발전 모듈의 최대 변환 효율은 식(2-6)과 식(1)을 정리하여 식(2-7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}-\frac{T_c}{T_h}} \quad \text{식(2-7)}$$

열전냉각의 경우 실제적인 효율을 파악하기 위해선 흡열되는 열에너지 양을 규명해야한다. 이는 저온부에서 흡수되는 열량과 고온부에서 방출하는 열량의 차이이다. 이를 각각 q_c , q_h 라 하면 식(2-8), (2-9)로 표현된다.

$$q_c = ST_c I - \frac{rI^2}{2} - k\Delta T \quad \text{식(2-8)}$$

$$q_h = ST_h I + \frac{rI^2}{2} + k\Delta T \quad \text{식(2-9)}$$

흡열과 발열은 전력공급에 의해 발생하기 때문에 소비전력 P 는 다음과 식(2-10)과 같이 표현된다.

$$P = q_h - q_c = (S\Delta T - rI)I = IV \quad \text{식(2-10)}$$

열전냉각 효율 Φ 을 소비전력(P)과 초당 흡수되는 흡열량(q_c)의 비로 정의하면 식(2-8)과 식(2-10)을 이용해서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Phi = \frac{q_c}{P} = \frac{ST_c I - \frac{I^2 r}{2} - k \Delta T}{(S \Delta T - r I) I} \quad \text{식(2-11)}$$

식(2-11)에서 전류 I 의 변화에 따라 최대값이 존재하므로 I 로 미분하여 최대 냉각 효율을 표현하면 식(2-12)과 같다.²⁶⁾

$$\Phi = \frac{T_h}{\Delta T} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1+ZT} + 1} \quad \text{식(2-12)}$$

즉 열전발전이나 열전냉각의 효율은 Z 값이 높을수록 커지기 때문에 열전 에너지 변환 효율을 높이기 위해 ZT 를 높여야 한다.

표1은²⁷⁾⁻²⁹⁾ 상용화 되어있는 p-type 열전재료의 ZT 를 나타내고 있다. 작동온도범위는 물질마다 다르지만 ZT 는 모두 1내외이다. 중, 고온 영역(600°C 이하)에서는 Pb-Te, Mn-Si, Zn-Sb계열 합금 등 많은 재료가 개발되어 상용화 되었는데 상온 및 중, 저온영역($\sim 250^\circ\text{C}$)에서는 Bi-Te계열 합금이 유일하게 상용화 되었다.³⁰⁾ 이에 많은 회사에서 다양하게 활용하고 있지만 표2에서 보듯이 Bi-Te계열 열전재료의 ZT 는 1내외의

수준이다. ZT가 1일 경우 효율은 10%내외로 나타나는데 Fig. 2-3에서 기존 열기관의 효율과 열전재료의 효율을 비교하였다. 현재수준의 열전재료는 저 전력을 요구하는 소형 칩 냉각이나 소형 냉장고의 경우 열기관의 효율보다 높기 때문에 대체 가능하여 활용되고 있다. 하지만 4000 W~수만 W의 전력을 필요로 하는 에어컨이나 냉장고와 같은 대형제품의 경우 열전에너지 변환 효율은 열기관의 효율에 1/3정도 수준이기 때문에 열전물질로 대체하기 어렵다. 그러므로 ZT를 높여 기존의 열기관을 대체하고자 하는 노력이 계속되고 있다.

표 1 p-type 열전재료의 ZT

company	소재	ZT	작동 온도(℃)
Thermonamic	Bi-Te계 합금	>0.7	25~275
	Pb-Te계 합금	>0.9	275~525
TECTEG	Zn-Sb계 합금	>1.22	225~475
	Bi-Te계 합금	>1.01	25~275
EVERREDtronics	Bi-Te계 합금	>1.1	175~225
	Mn-Si 계 합금	>0.8	225~525

표 2 상용화된 Bi-T기반 열전재료의 ZT와 효율

company	어플리케이션	소재	작동온도 (℃)	효율 (%)	ZT
Laird Technology	센서 전원공급, 칩 냉각	Bi-Te 기반	~150	-	-
AIST	적외선 센서	Bi-Te 기반	~200	-	>1.0
Toshiba	온천수에 의한 발전	Bi-Te 기반	40~140	3.6	1.0 ~1.1
Ube industries. Ltd.	고주파 열전변환 모듈	Zn-Sb /Bi-T e기반	30~580	<10	1.6
Yamaha	프로젝터의 폐열 활용	Bi-Te 기반	50~250	5.7	-

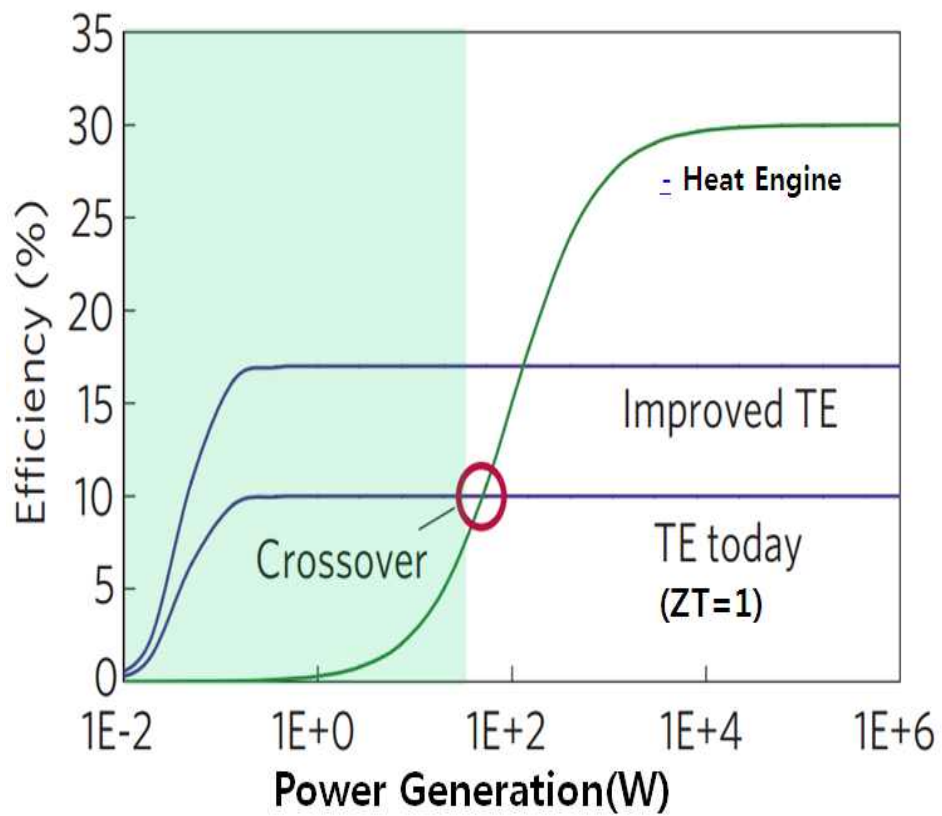
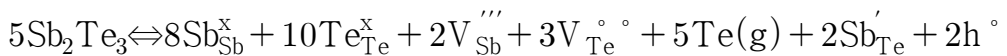
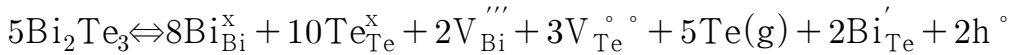


Fig. 2-3 열기관과 열전모듈의 효율

2-3. p-type 열전재료 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 의 특징

2-3-1. $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 의 결정구조

$\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 계 화합물은 상온 및 중, 저온영역($\sim 250^\circ\text{C}$)에서 높은 열전특성을 나타낸다. 일반적으로 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 계 화합물은 p-type 열전물질로 알려져 있다. Te의 증기압이 높아 자연적으로 Te의 공공이 생기게 되는데 Bi나 Sb가 빈 Te자리를 치환하여 생기는 antisite defect 때문에 정공이 생성된다. defect equation을 보면 다음과 같다.³¹⁾



$\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 계 화합물의 결정구조를 Fig. 2-4에 나타냈다.

육방정의 층상구조로 Te(1)에서 다음 Te(1)까지를 Quintuple구조라고 부른다. 그림에 나타내었듯이 단위격자를 구성하는 원자배열은 c축에 평행하게 5개의 층으로 이루어져 있다.

Bi-Te은 강한 공유결합(Coalent Bonding)과 이온결합을 하고 있고 Te(1)•••Te(1)는 반 데르 발스(Van der Waals) 힘에 의해 약하게 결합되어 있다. 반 데르 발스 결합은 2차 결합으로 매우 약한 결합이다. 따라서 c축에 수직인 basal planes을 따라 쉽게 쪼개지며 이 때문에 기계적 특성이 저해된다. 또한 결정구조에서 공유결합을 하고 있는 결합 부분은 소재의 전기적인 특성을 담당하게 되며 상대적으로 약한 부분인 반 데르 발스 결합은 열전도도를 억제하는 역할을 하고 있다. 이러한 층상구조를 가지고 있어 전기적 성질에 이방성(anisotropic)이 존재하는데, c축에 수직인 방향의 비저항이 c축에 평행한 방향에 비하여 높은 것으로 알려져 있다. $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 계 화합물은 단결정형태로 상용화 되어있으며 층상구조를 가지고 있기 때문에 전기적 성질은 우수하면서도 열전도도는 낮아 열전특성이 우수하다. 하지만 반데르발스 결합 때문에 기계적 특성이 매우 취약하기 때문에 잉곳을 분말화하여 핫 프레스(hot press), 통전 활성화 소결(spark plasma sintering) 등을 통해 열전물질을 제작하는 분말야금 공정이 개발되고 있다. 최근 Kim 등³²⁾은 melt spinning 공정을 통해 ZT값이 1.86(55℃)까지 보고 하였고 Ma 등³³⁾은 비교적 간단

한 공정인 기계적 합금화 및 핫 프레스방법을 통해 ZT값이 1.3(50℃~75℃)까지 보고하였고 Poudel 등³⁴⁾은 핫 프레스방법을 통해 ZT값이 1.4(75℃~100℃)까지 보고하였다.

하지만 이는 실험실 수준에서의 ZT 향상이며 간단한 공정으로 재현성 있는 높은 ZT를 나타낼 수 있는 연구가 필요하다.

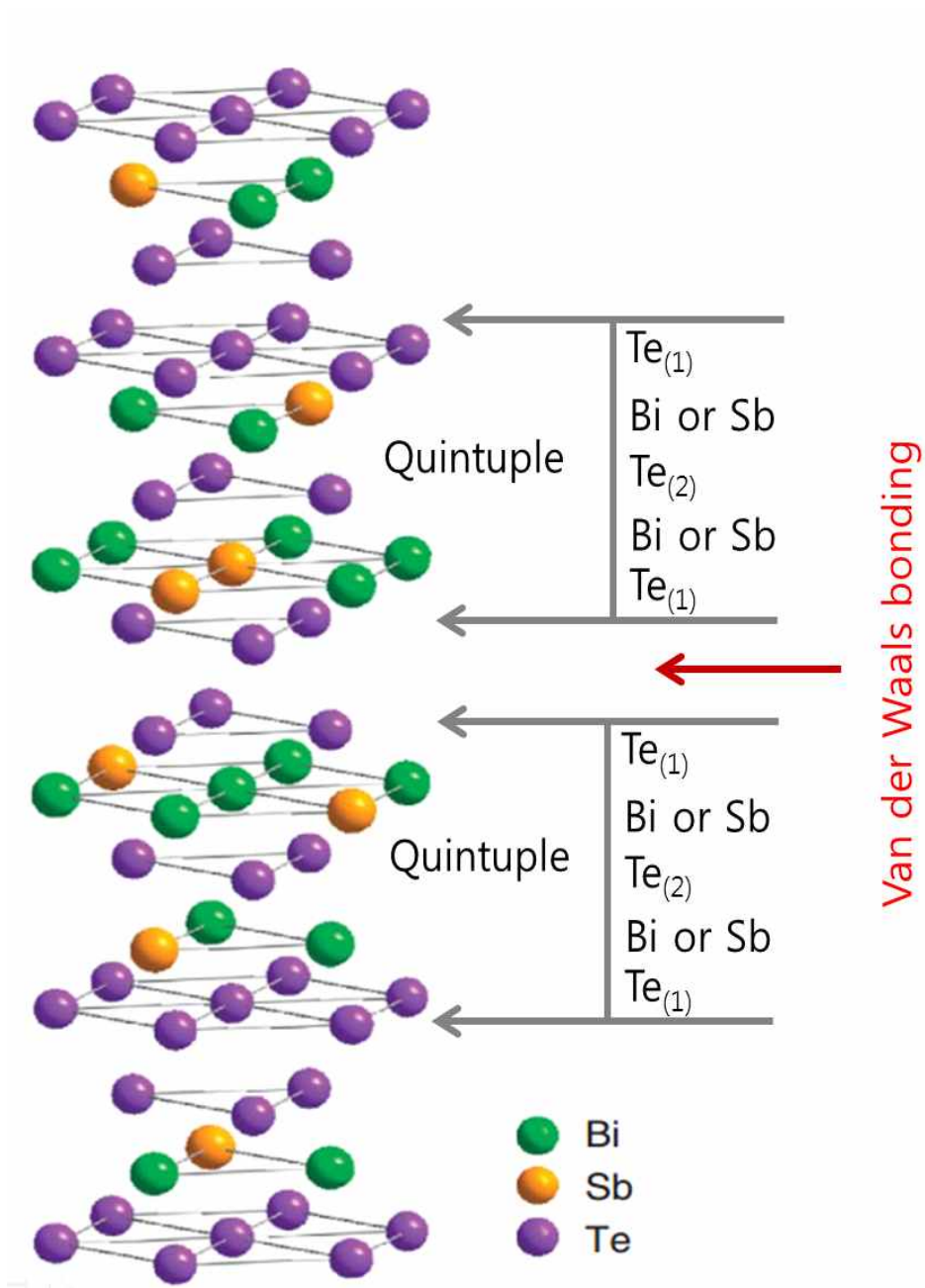


Fig. 2-4 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 결정 구조

2-3-2. $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 조성에 따른 열전특징

$\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 계 화합물은 Bi와 Sb의 조성에 따라서 열전특성이 다르게 나타난다. Jiang 등³⁵⁾은 $x=0\sim 0.5$ 의 조성까지 열전특성변화에 대해 보고하였고 Kavei 등³⁶⁾은 $x=0.4\sim 0.6$ 의 조성에서 열전특성 변화에 대해 보고하였다. Bi의 양이 증가할수록 즉 Sb의 양이 감소할수록 전기전도도와 열전도도는 감소하였고, 제백계수는 증가하였다. Fig. 2-5은 각각의 조성에서 ZT를 비교하였다. 결론적으로 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 조성에서 가장 높은 ZT를 나타내었다.

따라서 본 실험에서는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 조성을 선택하여 ZT를 높이려는 연구를 진행하게 되었다. 다음 장에서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 열전특성을 높이는 방법에 대해 소개하겠다.

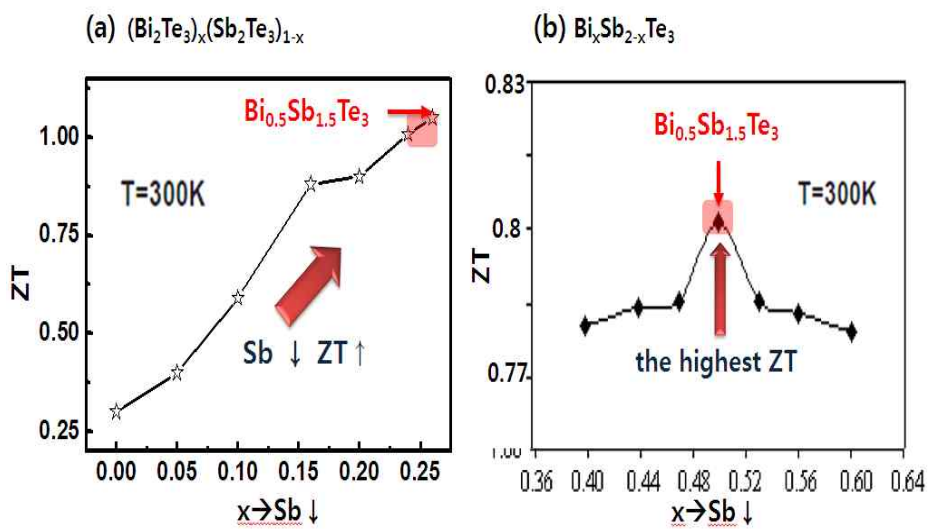


Fig. 2-5 Sb의 양에 따른 ZT (a) Jiang ³⁵⁾ (b) Kavei ³⁶⁾

2-4. Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃의 열전 성능의 향상

2-4-1. 운반자 농도의 최적화

열전 성능을 향상시키기 위해서는 전기전도도와 제백계수의 증가 그리고 열전도도의 감소가 요구된다. 하지만 세 가지 특성은 전하 운반자의 농도와 이동도에 밀접한 관계가 있어 독립적인 제어가 힘들다고 알려져 있다. 일반적으로 Ioffe³⁷⁾이 제시한 Pisarenko's relation에 따르면 운반자농도와 제백계수의 관계는 반비례하며 식(2-13)과 같이 표현된다.

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3p}\right)^{\frac{2}{3}} \text{ or } S = \frac{8\pi^2 k_b^2}{3eh^2} \frac{\tau}{\mu} T \left(\frac{\pi}{3p}\right)^{\frac{2}{3}} \text{ 식(2-13)}$$

이때에 k_B 는 볼츠만 상수, e 는 일반적인 전자의 전하량, h 는 플랑크 상수, m^* 는 유효질량 값이며, μ 는 이동도(mobility), p 는 운반자의 농도를 나타낸다.

그래서 식(2-13)에 따르면 운반자농도 증가 시 제백계수가 저하되는데 제백계수를 증가시키기 위해 운반자농도를 감소시

킬 경우 전기전도도가 감소하게 될 것이다. Fig. 2-6는 전기 전도도와 제백계수가 운반자농도에 의존하는 trade-off관계를 보여준다.

식(2-13)에서 온도변수를 제외한다면, 제백계수에 가장 크게 영향을 미치는 것은 유효질량과 운반자농도라는 것을 알 수가 있다. 즉, 높은 유효질량과 낮은 운반자 농도를 가진 열 전재료가 가장 좋은 제백계수 값을 얻을 수 있다는 것이다.

전기 전도도 값은 다음과 같은 간단한 식(2-14)으로 표현이 가능하다.

$$\sigma = ep\mu \quad \text{식(2-14)}$$

이때 p 는 운반자의 농도, e 는 전자의 전하량, μ (mobility)는 이동도로서 제백계수와는 조금 다른 접근을 필요로 한다. 이동도 값이 운반자의 유효질량에 반비례함을 고려하였을 때, 높은 전기 전도도 값을 얻기 위해서는 높은 운반자 농도와 낮은 유효질량을 필요로 하게 된다. 앞선 제백계수 식(2-13)에서의 요구와 독립적이지 않다는 것을 알 수 있다. 결론적으로 높은 제백계수 값과 높은 전기 전도도를 동시에 얻기란 쉽지 않음을 알 수 있다.^{5),38)} 그러므로 운반자의 농도는 제백계수와 전

기전도도의 곱인 출력인자($S^2\sigma$)가 최대가 되도록 조절 되어야 한다.^{39),40)}

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 는 정공농도가 충분히 많아 degenerated 반도체로 알려져 있다. 자연적으로 높은 정공농도를 가지고 있어 제백계수가 낮기 때문에 도핑을 통해 정공농도를 줄임으로서 전기전도도와 제백계수를 최적화하려는 연구들이 진행되고 있다. Mehta 등⁴¹⁾은 S를 Te자리에 치환함으로서 antisite defect를 감소시켜 정공농도를 조절하였다. Kavei 등⁴²⁾과 Fan 등⁴³⁾은 Te을 과량 넣어줌으로써 antisite defect를 감소시켜 정공농도를 조절하였다.

그러나 운반자의 농도를 최적화하여 ZT를 증대시키는 것에는 한계가 있다.

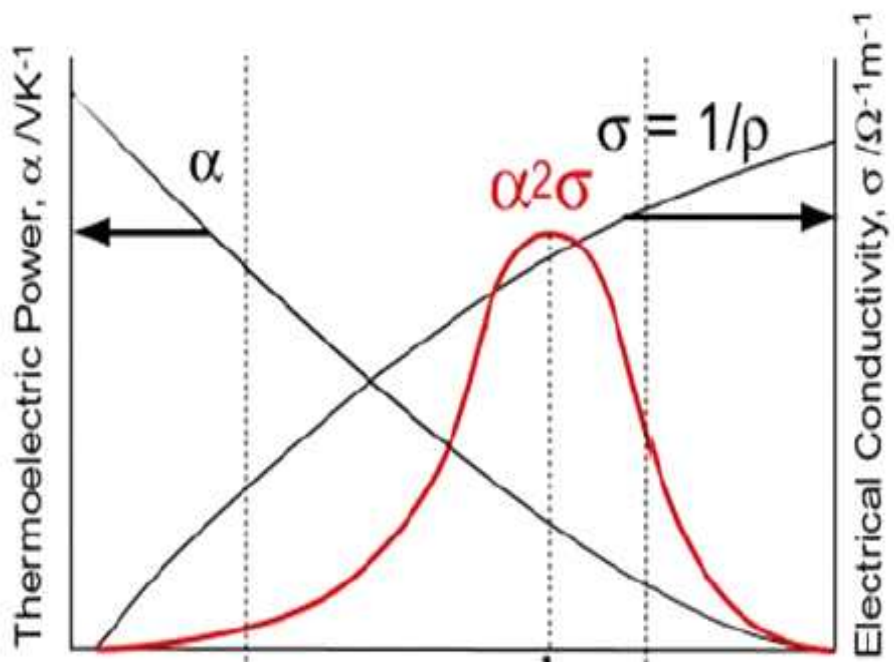


Fig. 2-6 운반자 농도에 따른 제백계수, 전기전도도

2-4-2. 열전도도의 감소

열전도도는 전기전도도와 밀접한 관련이 있는데 이 두 요소를 다루는 수식인 비데만-프란츠 법칙은 비데만과 프란츠에 의해 1853년에 발견된 이론적인 수식이다. 이 수식은 동일한 온도일 때 금속의 종류와 상관없이 열전도도와 전기전도도의 비가 일정함을 나타내는 법칙이다. 비데만과 프란츠의 수식을 간단히 살펴보면 다음과 같다.⁴⁰⁾

$$\frac{k}{\sigma} = \rho k = LT \quad \text{식(2-15)}$$

이때, σ 는 전기전도도, ρ 은 비저항이고 L 은 로렌츠 상수 (Lorentz constant)로서 다음과 같은 값을 가지게 된다.

$$L = \frac{k}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{W} \Omega \text{K}^{-1} \quad \text{식(2-16)}$$

식 (2-15)로부터 포논에 의한 열전도도와 운반자에 의한 열전도도로 나눌 수 있다.⁴⁰⁾

$$k = k_h + k_{lattice} = L\sigma T + \frac{1}{3}C_v v l \quad \text{식(2-17)}$$

이때 k_h 는 운반자에 의한 열전도도이며, $k_{lattice}$ 은 포논에 의한 열전도도이고 C_v 는 열용량, v 는 음속, l 은 포논의 mean free path이다. 이때 가장 문제가 되는 것은 격자진동에 의한 값으로서 흔히 포논에 의한 열전도도라고 하며 열전 효율을 개선하고 특성을 향상시키기 위해서는 낮은 포논에 의한 열전도도 값이 요구된다. 이러한 낮은 포논에 의한 열전도도 값은 열전재료가 나노구조를 가질 때 구현할 수 있다. 이에 따라 MIT의 Dresselhaus 교수가 주장한 나노 구조체 방법은 $k_{lattice}$ 값을 낮추는 것이 주된 목적이다. ^{18)-20),43)-48)}

나노 구조체내에서 생성된 다수의 결정립계가 포논을 산란시킴으로써 열전도도를 낮출 수 있다. 또한 나노복합체의 경우 포논과 운반자의 mean free path가 다르기 때문에 나노첨가제나 기공을 통해 포논의 산란 확률만 증가시켜 포논에 의한 열전도도를 낮출 수 있다. 운반자의 mean free path보다 크고 포논의 mean free path보다 작은 크기의 첨가제는 포논에 의한 열전달을 효과적으로 산란시킴으로써 포논에 의한 열전달과 운반자에 의한 열전달을 독립적으로 제어할 수 있게 된

다.

기존 열전재료 연구에서는 낮은 열전도도를 얻기 위해서 나노분말을 사용하는데 나노크기의 분말을 만들기 위해 물리적인 방식과 화학적인 방식이 사용될 수 있다. 이 중 물리적인 방식은 열 또는 전자빔을 통해 원료물질을 용해시켜 증발 응축함으로써 나노분말 생성하는 방법과 기계적으로 벌크를 분쇄하여 나노크기까지 분쇄하는 방법이 있다. 기계적 분쇄 법은 대량생산이 가능하고 공정이 비교적 단순하여 널리 사용되고 있다.⁵⁰⁾ 물리적 방법 중 대표적인 것이 ball milling, mechanical alloying 등이 있다. Ma 등³³⁾은 p-type $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 상용잉곳과 ball milling을 통해 나노파우더로 분쇄된 잉곳분말의 열전특성을 비교하였고, 나노파우더로 분쇄한 후 소결한 시편의 열전도도가 잉곳보다 낮음을 보고하였다. Zhang 등¹⁶⁾은 나노크기의 ZnAlO 첨가하였고 Ganguly 등⁴⁷⁾은 나노크기의 PbTe를 첨가하였고, Kim 등¹⁴⁾은 나노크기의 Cu를 첨가하였고 Li 등²³⁾은 나노크기의 SiC를 첨가해 포논에 의한 열전도도를 낮출 수 있다고 보고하였다.

나노복합체 형성과 관련하여 많은 첨가제들이 연구되어졌으며 금속성 첨가제, 전도성 첨가제, 비전도성 첨가제 등이 활용

되어졌다.¹⁷⁾⁻²⁴⁾ 나노구조체를 이용해 포논의 산란지점을 증가시키는 효과 이외에도 기지상과의 반응으로 인해 도핑효과가 나타날 경우 열전도도의 감소와 더불어 전기전도도의 증가를 기대할 수 있다.

2-4-3. Carrier filtering effect

전도성 첨가제를 나노크기로 넣어줌으로 전기전도도를 증대시키고 포논에 의한 열전도도를 낮춰 성능지수를 높이려는 연구들이 보고되었다. 이때 첨가제와 계면에서 potential barrier가 형성되면 저에너지의 정공을 차단하는 carrier filtering effect가 나타나 제백계수를 증대시키는 효과가 있다.¹⁷⁾⁻²⁴⁾

기지상이 p-type일 경우 기지상과 첨가제의 계면에 정공의 이동을 방해하도록 아래쪽으로 굽은 에너지 밴딩이 일어나면 정공의 에너지에 따라 필터링 된다고 알려져 있다. 정공의 경우 가전자대의 최대에 가까울수록 에너지가 낮기 때문에 위쪽으로 굽은 에너지 밴딩은 정공의 이동을 방해할 수 없다. 즉 모든 첨가제가 carrier filtering effect를 유발하는 것은 아니라는 것을 알 수 있다. 계면에서 에너지 밴딩이 아래쪽으로 형성되기 위해선 기지상인 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 에너지 갭보다 첨가제의 에너지 갭이 더 커야한다. 또한 carrier filtering effect는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 첨가제의 계면에서 일어나는 현상이기 때문에 첨가제가 기지상내에서 분해되거나 기지상과 반응하지 않아야 한다. 첨가제와 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 계면에서 형성될 수 있는 에너

지 밴딩을 Fig. 2-7에 나타내었다. Fig. 2-7(a)는 p-type 열 전재료인 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 에 n-type 첨가제를 넣을 경우 형성될 수 있는 에너지 밴딩이고, Fig. 2-7(b)는 p-type 첨가제를 넣었을 때 Fig. 2-7(c)는 금속성 첨가제를 넣었을 때 계면에서 형성되는 에너지 밴딩이다. 정공의 이동을 방해하는 에너지 밴딩은 첨가제와 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 에너지 갭 차이, 페르미 에너지의 위치 등을 고려하여 예측될 수 있다. 이러한 에너지 밴딩으로 인해 정공이 가지는 에너지에 따라 산란 확률이 달라질 것이다. Minnich 등⁴⁸⁾은 정공이 가지는 에너지에 따라 제백계수에 기여하는 몫을 normalization했을 때 Fig. 2-8에 보이듯이 저에너지의 정공은 제백계수에 (-)로 기여하기 때문에 총 제백계수를 감소시킨다고 보고 하였다. 정공이 가지는 에너지에 따라 산란될 확률이 달라질 때 제백계수를 에너지의 함수로 표현하면 식(2-18)와 같다. 이때, e 는 전하량, T 는 온도, E_{ave} 는 정공이 가지는 평균에너지 그리고 E_f 는 페르미에너지이다.

$$S = \frac{1}{eT}(E_{\text{ave}} - E_f) \quad \text{식(2-18)}$$

potential barrier에 의해 저에너지의 정공이 차단되면 정공이 가지는 평균에너지가 증가할 것이다. 식(2-18)에 따르면 정공이 가지는 평균에너지가 커지면 페르미에너지와의 차이가

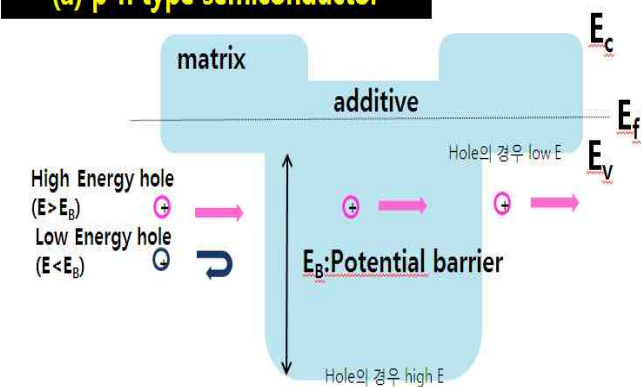
더욱 커지기 때문에 제백계수가 증가하게 된다. 즉, carrier filtering effect란 제백계수에 (-)로 기여하는 저에너지의 정공을 계면에서 형성된 potential barrier를 통해 차단함으로써 제백계수를 증진시키는 것이다.

표3은 첨가제가 열전도도의 감소뿐만 아니라 전기전도도와 제백계수를 동시에 증가시킬 수 있다고 보고한 논문을 정리한 것이다.¹⁷⁾⁻²⁴⁾ 금속성 첨가제뿐만 아니라 반도체 첨가제의 carrier filtering effect에 대한 연구가 진행되었다. 이러한 논문들에서 carrier filtering effect를 주장하는 바는 다음과 같다. 일반적으로 Fig. 2-9의 Pisarenko plot을 통해 정공의 농도와 제백계수의 값을 예측하면 반비례관계로 나타난다. 하지만 carrier filtering effect가 나타날 경우 제백계수에 (-)로 기여하는 저에너지의 정공이 감소하게 되면서 제백계수가 증가하므로 정공의 농도가 증가하더라도 제백계수가 증가하는 결과를 보일 수 있다고 주장한다. 즉 Pisarenko plot에서 예측되는 제백계수의 값보다 더 높은 제백계수를 나타낸다. 이를 통하여 나노크기의 첨가제를 통해 열전도도의 감소, 전기전도도 및 제백계수의 증대를 나타낼 수 있다고 실험적으로 증명하였다.¹⁷⁾⁻²⁴⁾

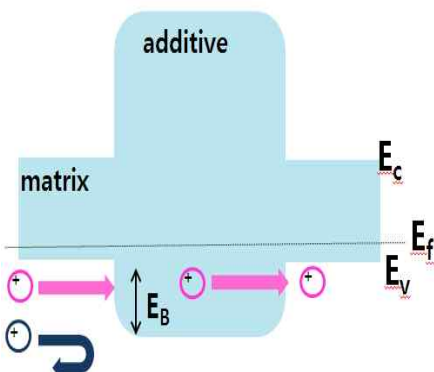
표 3 첨가제에 의해 열전도도감소, carrier filtering effect 보고한 논문

composition	addition	k	σ	p	S	ZT
Sb_2Te_3	pt(11.2~16.2 nm)	-	↓	↑	↑	-
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	Zn,Co,Pd, Ni	↓	↑	↑	↑ (Co,Pd) Zn ↓ ,Ni~	↑
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	Mn,Tb,Mo	↓	~	↑	↑ (Mn>Mo, Tb)	↑
Bi_2Te_3	Bi	$k \uparrow$ (k_{Lattice} ↓)	↑	↑	↑	↑
$\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$	SiC(100 nm)	↓	~	↑	↑	↑
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	Si3N4(~25 nm)	↓	↓	↓	↑	↑

(a) p-n type semiconductor



(b) p-p type semiconductor



(c) metal-p-type semiconductor

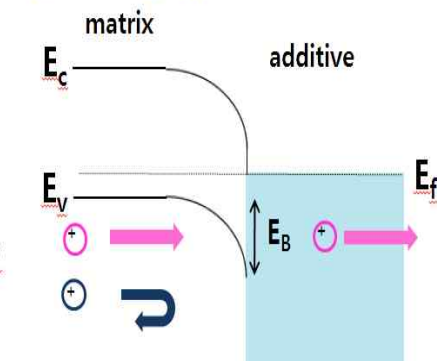


Fig. 2-7 potential barrier를 형성하는 다양한 계면

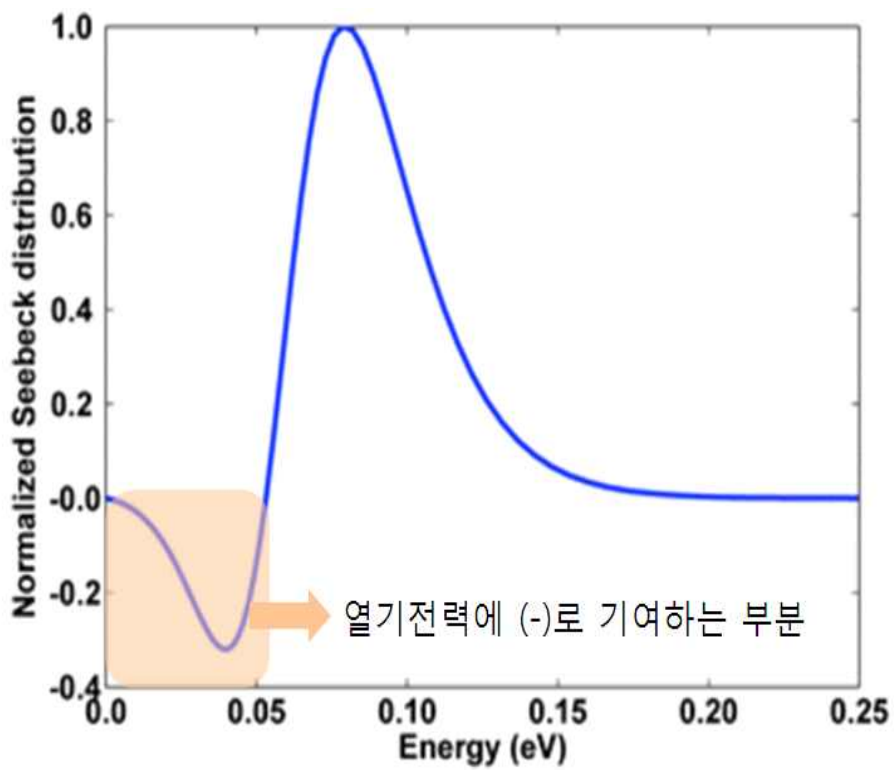


Fig. 2-8 정공의 에너지에 따른 제백의 기여도(+ or -)

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3p} \right)^{2/3}$$

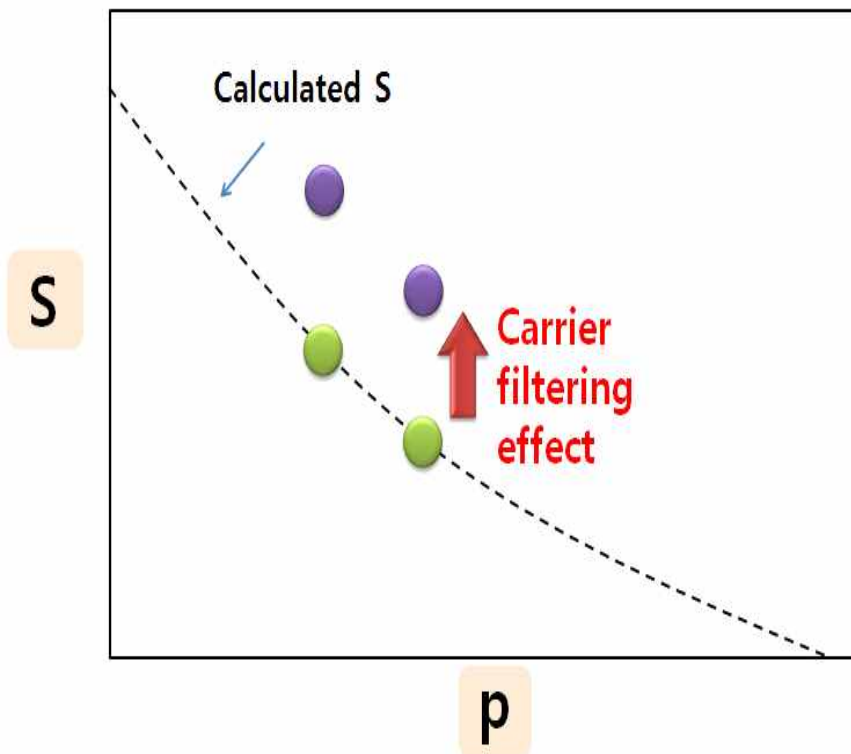


Fig. 2-9 정공농도와 제백계수의 관계를 나타내는 Pisarenko plot

3. 실험방법

3-1. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분말 제조

본 실험에 사용된 원료 물질은 Bi(99.99%, 5Nplus), Sb(99.95%, 5Nplus), Te(99.5%, 5Nplus), TiC(99.9%, Ditto technology)이다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 조성을 갖는 잉곳을 제조하기 위하여 진공 용융법을 이용하였다. Fig. 3-1의 장비를 이용해 과립형태의 Bi, Sb, Te을 조성에 맞게 칭량한 후 퀴츠 앰플에 장입하여 15 mtorr진공을 유지한 채 밀봉하였다. 진공 상태로 밀봉된 원료 분말은 박스 퍼니스(Box furnace)에서 1000℃ 6시간 용융 후 700℃에서 3시간 유지한 뒤 물에 담가 급랭시켜 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 조성의 잉곳을 형성하였다. 잉곳을 분쇄하기 위해 5 Φ 크기의 스틸(steel)볼을 이용해 40분간 high energy ball milling을 진행하였다. 분말화한 잉곳시료에 70 nm크기의 TiC를 0.5 wt %, 1 wt %, 1.5 wt %, 2 wt %로 첨가하였다. 잉곳분말과 TiC를 균일하게 혼합하기 위해 지르코니아 볼(yittria stabilized zirconia)을 4:1(볼:과우더)의 비율로 넣고 ball milling을 2시간동안 진행하였다. 분쇄 및 혼합과정 동안 오염을 막기 위해 글러브박스 내에서 용기를 Ar 분위기로 채운 후 ball milling을 진행하였다.



Fig. 3-1 진공용융 장비 및 퀴츠 앰플



Fig.. 3-2 밀봉 후 퀴츠 앰플

3-2. SPS 를 통한 벌크 시편 제조

기존의 대표적인 bulk소결법인 핫 프레스(hot press)법이나 HIP(hot isotropic press)법 등을 비롯한 기존의 상압 소결 방식들에 비해 통전 활성 소결법(spark plasma sintering: SPS)은 높은 소결밀도를 얻을 수 있으며 단시간에 소결이 가능한 장점이 있다. 이는 Pulse 형태의 직류 전류가 분말 사이의 틈에 발생시키는 고온 플라즈마로 내부에서 열이 발생하며 순간적으로 가해지는 전류로 인해 heating rate와 cooling rate를 쉽게 조절할 수 있기 때문이다. 이러한 장점 때문에 벌크형태의 나노 구조체를 만들 때 널리 사용되는 소결방법이다. Fig. 3-3에서 볼 수 있듯이 소결 초기에는 과량의 전류에 의해 입자 간에 플라즈마가 생성되고 이로써 자발적으로 열이 발생한다. 이 열에 의해 입자간 접촉부위에 neck이 형성되면 전류에 의한 Joule heating으로 이어진다. 소결이 어느 정도 진행되면 플라즈마는 더 이상 발생되지 않지만 pulse형태로 가해지는 전류에 의해 시편은 더욱 치밀하게 된다.⁴⁹⁾

SPS의 기본적인 구조를 Fig. 3-4에 나타내었다. 크게 2부분으로 구성되어 있는데 실제적인 반응이 일어나는 챔버

(Chamber)부와 소결의 조건을 제어하는 제어(Control)부로 구성되어 있다. 먼저 챔버부에는 분말 입자가 장입된 graphite die에 압력을 인가할 수 있는 수직 축과 직류전원을 인가할 수 있는 punch electrodes, DC-sintering power generator, 수냉식 진공 챔버 등으로 이루어져있다. 제어부에는 각종 분위기를 제어할 수 있는 control mechanism, 압력 표시부, 온도 측정부 등으로 구성되어 있다.

본 연구에서는 첨가한 TiC입자가 성장하는 것을 막고 나노 복합체를 제조하고자 SPS를 이용해 소결하였다. ball milling 과정 후 혼합된 분말은 Fig. 3-5와 같이 graphite die에 장입하고 분말 위아래에 carbon punch로 막아 SPS 챔버 내에 넣어 소결을 진행했다.

SPS를 통해 디스크형태의 시편을 제작할 경우 전기전도도와 제백계수는 면 방향으로 측정이 되지만 열전도도는 축 방향으로 측정되기 때문에 열전도도를 면 방향으로 측정하기 위해 시편을 Fig. 3-6과 같이 제조하여 가공하였다.

소결은 50 Mpa 압력을 가하여 400℃에서 3분간 진행한 뒤 시편을 공냉 시켜 회수하였는데 사전실험을 통해 몰드의 크기가 큰 경우 몰드내의 열 전달량이 많아서 소결온도인 400℃를

유지하기 힘들었다. 소결온도보다 더 가열되는 문제가 발생하였다. 그래서 Fig. 3-7와 같이 승온 속도를 처음엔 87.5℃/min로 이후에 25℃/min으로 조절하여 400℃에서 3분간 소결을 진행하였다.

TiC 첨가제를 넣지 않은 소결체의 상대밀도를 확인해본 결과 96%로 높은 소결밀도를 나타내었다.

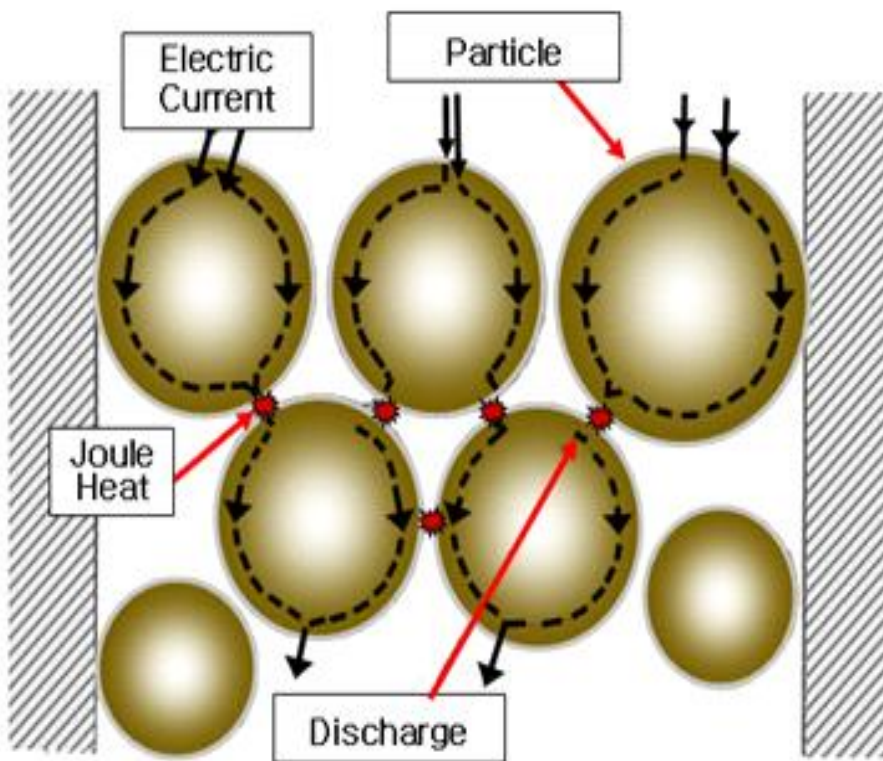


Fig. 3-3 통전 활성 소결의 원리

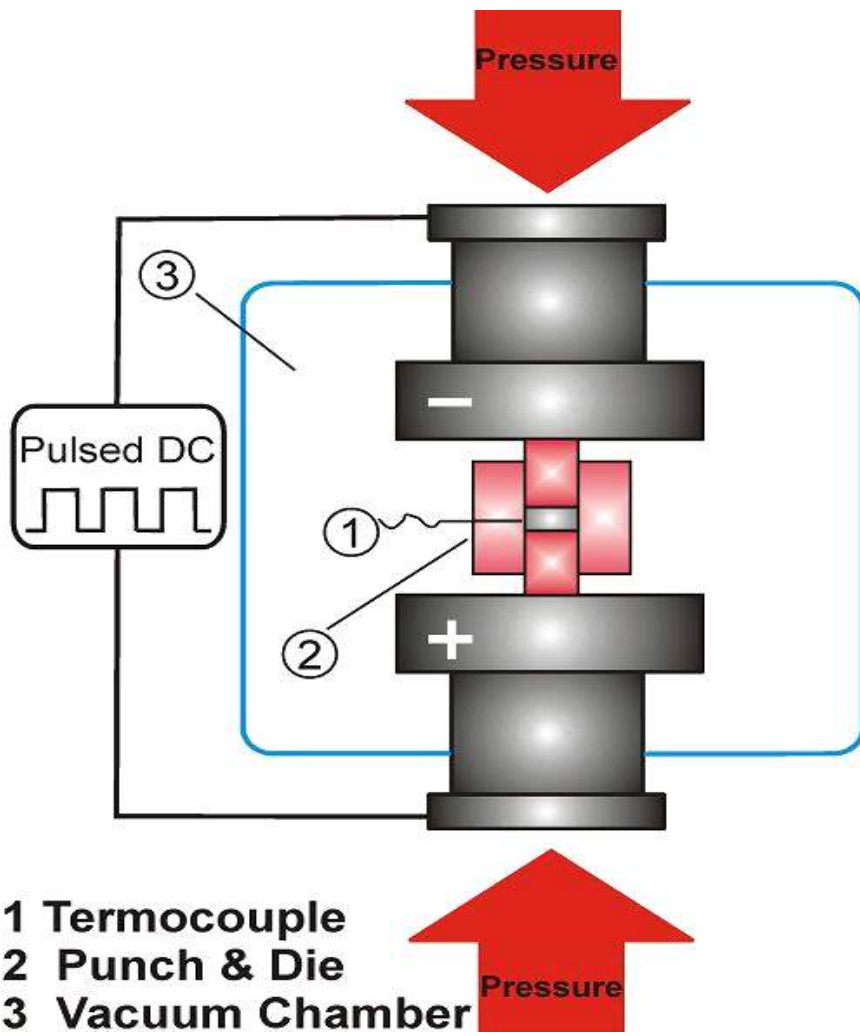


Fig. 3-4 통전활성 소결의 모식도

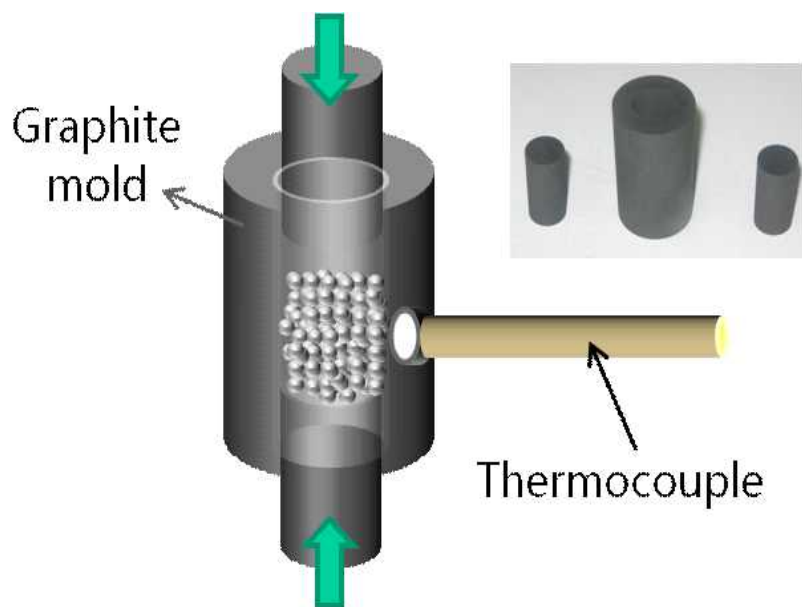


Fig. 3-5 SPS 소결용 카본 몰드 내 파우더 장입

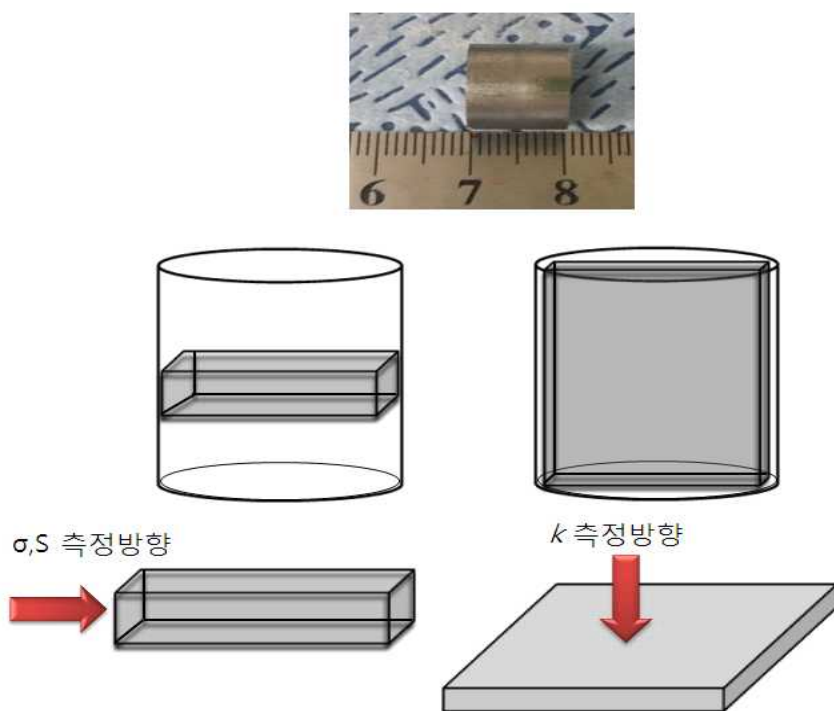


Fig. 3-6 시편가공 및 열전특성 측정방향

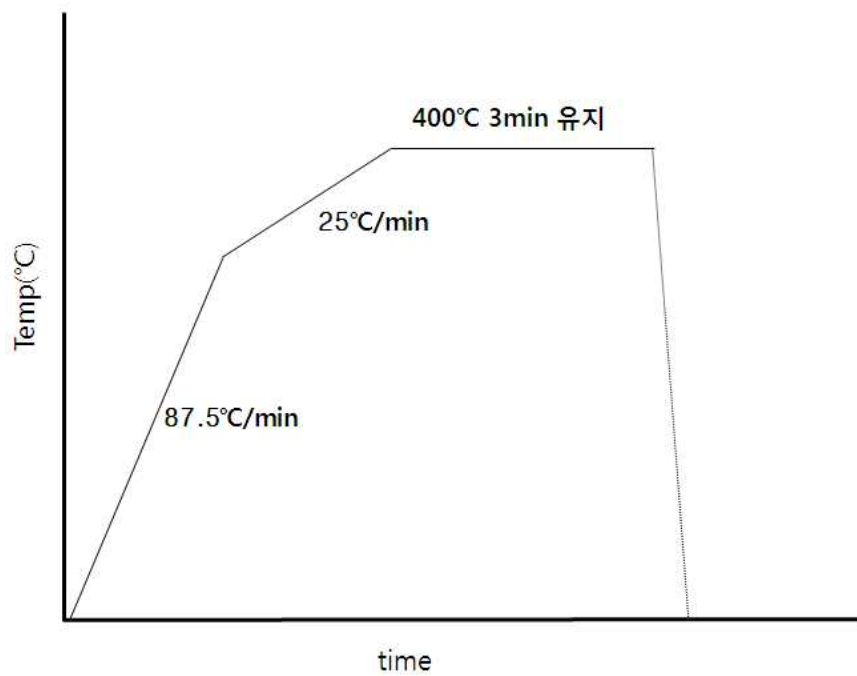


Fig. 3-7 SPS 소결 조건

3-3. 미세조직 관찰

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 벌크시편의 TiC첨가량에 따른 미세구조를 관찰하기 위해 FE-SEM(SU-70, Hitachi)와 SEM(JSM-6360, JEOL)을 이용해 측정하였다. 시편의 결정립 크기를 관찰하기 위해 시편의 파단면을 관측하였고, 기지상 내에서 TiC의 분포를 확인하기 위해 후방산란전자 이미지(Back scattered electron image)를 이용했다. 후방산란전자는 원자번호와 가속전자의 입사각에 영향을 받는다.⁵⁰⁾ Ti(원자번호:22)와 C(원자번호:6)의 원자번호는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (Bi원자번호:83, Sb원자번호:51, Te원자번호:52)와 크게 차이 나기 때문에 이로 인해 명암이 발생하게 된다. 원자번호가 작은 TiC는 후방산란되는 전자의 양이 적어서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 보다 어둡게 나타날 것이다. 또한 X선의 에너지를 검출하는 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)분석을 통해 시편 내에 포함되어있는 원소를 확인하고 이를 통해 TiC가 시편 내에 분포되어 있는 정도를 mapping으로 확인하였다.

3-4. Hall 효과 측정

TiC 이차상이 운반자농도에 미치는 영향을 확인하기 위해 Fig. 3-8과 같은 Hall measurement system (HMS-3000, Ecopia)을 사용하여 운반자농도와 이동도를 측정하였다. 벌크 시편을 각각 두께 1mm로 연마하여 측정했다. Hall effect는 x축에 정 전류를 인가한 후 z축으로 자속을 인가하면 전자는 Lorentz force를 받아 y축으로 휘어져 홀 전압(V_H)이 발생하는 현상을 일컫는다. 식(3-1)을 통해 운반자 농도를 계산할 수 있다. 이때 V_H 는 홀 전압, I 는 전류, B 는 자속밀도 d 는 시편의 두께, q 는 전하량, p 는 운반자농도이다.

$$V_H = I \cdot B / qpd \quad \text{식(3-1)}$$

이동도는 식(3-2)로 표현되며 R_s 는 표면저항이다.

$$\mu = |V_H| / R_s IB \quad \text{식(3-2)}$$

이동도는 시편의 표면저항(R_s)은 van der pauw법칙의 저항을 측정방법을 통해 측정한 후 식(3-2)을 이용해 계산된다.⁵¹⁾

Hall 효과 측정은 2D구조인 박막 측정에 효과적으로 쓰이며 3D벌크 물질에선 오차가 발생할 수 있다. 시편을 1 mm내외로 연마하였지만 두께로 인한 오차가 존재할 수 있다.

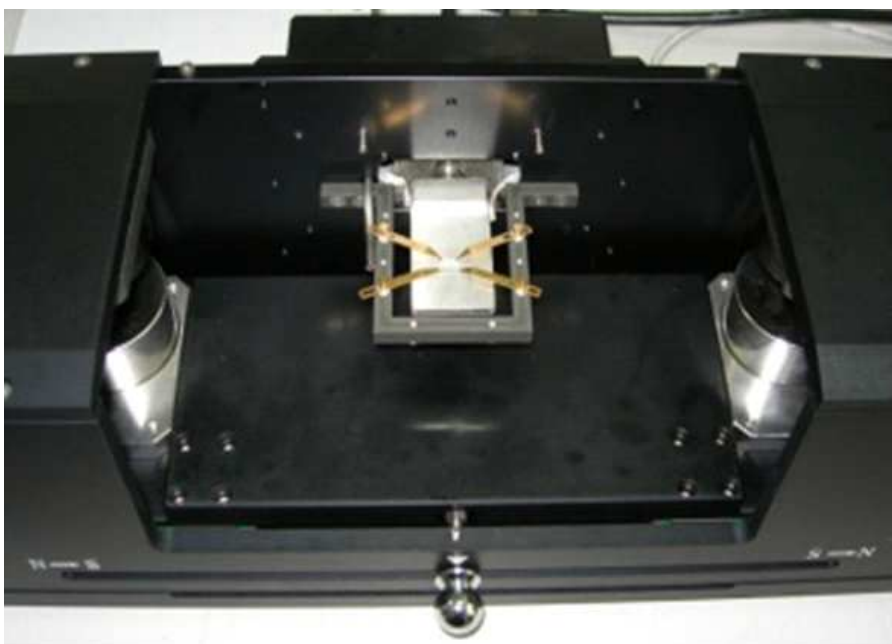


Fig. 3-8 hall measure 측정 장비(HMS-3000, Ecopia)

3-5. 제백계수 및 전기전도도 측정

본 연구에서는 열전 물성 측정 장치(ZEM 3, ULVAC)를 이용하여 제백계수와 전기전도도를 측정하였다.

Fig. 3-9에서 보여 지듯이 열전 물성 측정 장비는 전기로, 시편 장입부, 온도 제어부, 전류 공급기와 디지털 멀티미터로 구성된 측정부, 진공장비로 구성되어 있다. Fig. 3-10은 시편 장입부를 모식화한 것이다. 시편의 양쪽 끝에 접합해 있는 전극에 전류를 가하면 시편 내부에 전류가 흐르게 되는데 서로 다른 열전대에서 전압강하를 측정하여 전기전도도를 측정한다.

그리고 아래쪽의 히터에서 재료에 미량의 온도차이 (ΔT)를 발생 시키면 시편내부에 온도구배가 형성된다. 이로 인해 두 개의 열전대에서 측정되는 온도가 달라지며 그에 해당하는 전압차 (dV)를 측정하여 온도 차이에 대한 전압 차의 비로부터 제백계수를 측정하게 된다.

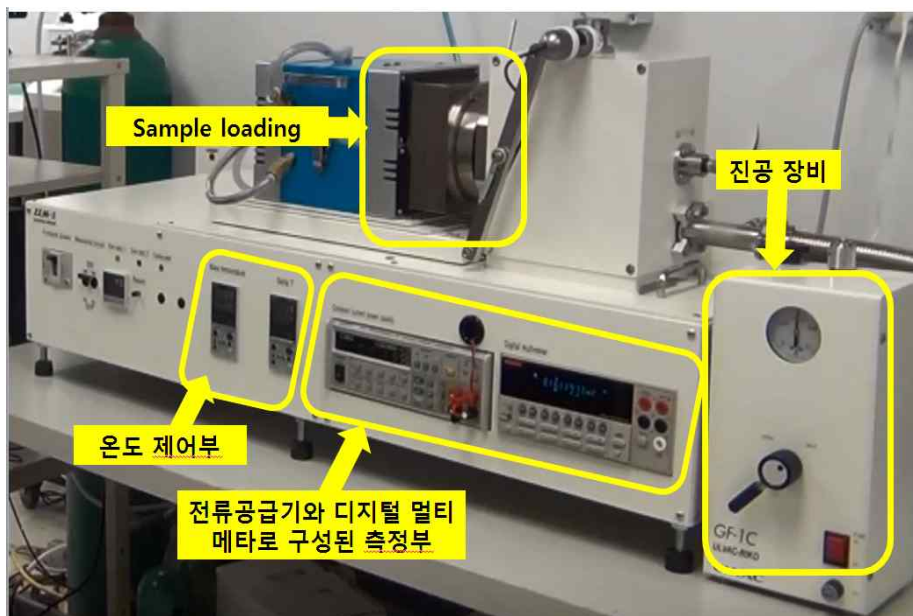


Fig. 3-9 ZEM3, ULVAC 장비

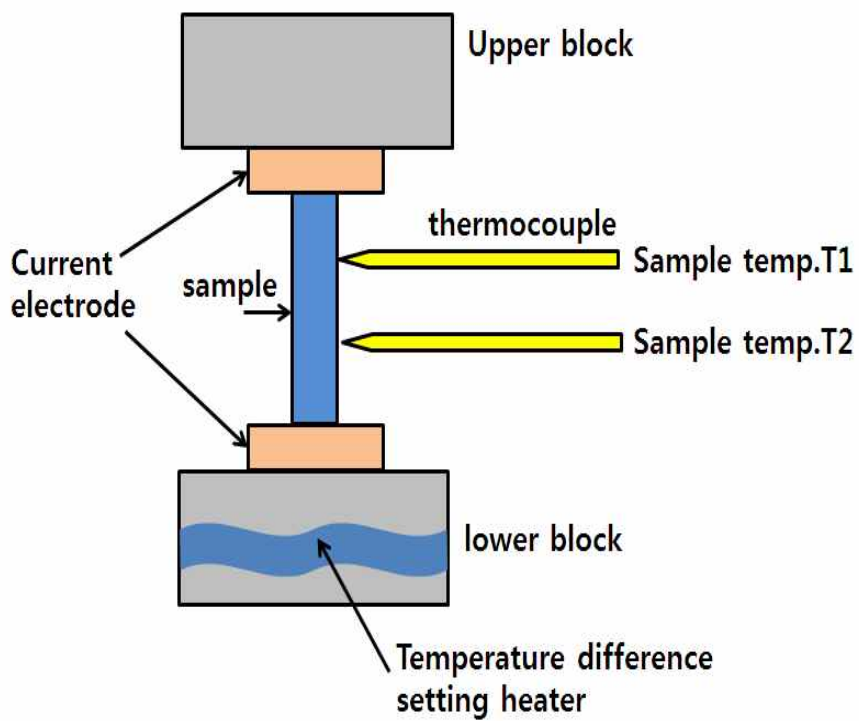


Fig. 3-10 시편 장입부 (sample loading)의 모식도

3-6. 열 전도도 측정

물질의 열전도도는 레이저 플래시 법에 의해 열확산도를 측정하여 산출할 수 있다. 레이저 플래시 법은 시편준비가 간편하고 시편측정에 소요되는 시간이 짧은 장점이 있다. 하지만 직접적으로 열전도도를 측정하는 것이 아니기 때문에 시편의 면으로부터 열손실이 있을 경우 오차가 발생할 수 있다. 그래서 얇은 탄소 피막을 도포하여 레이저선이 피막 층에서 흡수되도록 해야 한다.

일반적으로 열확산도(D)를 측정한 후 비열(Cp) , 밀도(ρ) 그리고 열확산도값을 곱하여 계산할 수 있다.

$$\kappa = C_p * \rho * D \quad \text{식(3-3)}$$

본 연구에서 열확산도(LFA 457, NETZSCH)장비를 이용해 측정하였고, 밀도는 아르키메데스방법을 통해서 측정하였다. 비열은 비열측정(DSC-Q1000, TA Instrument)장비를 통해 측정하였다. 열확산도는 전기전도도와 제백계수와 마찬가지로 면 방향으로 측정되었다,

3-7. X-ray diffraction (XRD)

XRD는 가속된 전자나 X-선을 시료 표면에 충돌시키면 입사된 X-선이 특정 방향으로 회절 되는 원리를 이용한다. 시료의 표면에 충돌하여 회절 된 빔이 디텍터로 모이고 회절된 빔의 패턴으로 원소분석이나 정량분석이 가능하다. 시료의 원자가 주기적으로 배열되어 있으면 식(3-4) Bragg 법칙에 의해 회절 된다.

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda \quad \text{식(3-4)}$$

XRD의 장점은 금속, 합금, 무기화합물, 유기화합물, 광물, 폴리머 등 거의 대부분의 물질을 측정할 수 있다는 것이다. 또한 시료에 대한 비파괴검사가 가능하며 시료의 형태(분말, 판상, 액체 등)에 대해서도 제한이 적다. 또한 물질의 결정 구조와 결합상태가 다르면 회절패턴이 변하므로 표준물질의 데이터와 비교하면 물질을 식별할 수 있으며 peak의 강도를 이용해 재료 내에 상(phase)분석 뿐만 아니라 정량분석도 가능하다. 본 연구에서는 XRD측정(New D8 Advance, Bruker)장비를 이용해 측정하였다.

4. 결과 및 토의

4-1. 파단면 미세구조

TiC첨가제가 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 미세구조에 미치는 영향을 관찰하기 위해 FE-SEM과 SEM을 통해 관찰하였다. x는 TiC의 첨가량을 의미한다.

Fig. 4-1에서 보이듯이 TiC를 첨가한 시편의 파단면의 미세구조는 특별한 차이점이 발견되지 않았다. 아르키메데스 방법을 통해 밀도를 측정하였고 복합체의 이론밀도는 식(4-1)을 통해 계산하였다. 이때 ρ_{BST} 는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 이론밀도로 6.878 g/cm^3 이며 ρ_{TiC} 는 TiC의 이론밀도로 4.93 g/cm^3 이며 W는 각각 질량 분율을 의미한다.

$$\frac{W_{\text{composite}}}{\rho_{\text{composite}}} = \frac{W_{\text{TiC}}}{\rho_{\text{TiC}}} + \frac{W_{\text{BST}}}{\rho_{\text{BST}}} \quad \text{식(4-1)}$$

표4-1은 시편의 평균밀도와 상대밀도를 나타내었다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 TiC를 첨가한 시편의 상대밀도를 비교하면 4% 내외의 차이를 보인다.

파단면의 SEM이미지에서 TiC를 구분하는 것이 힘들기 때

문에 파단면을 폴리싱한 후 후방산란전자이미지(Back scattered electron image)와 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) mapping을 통해 TiC의 분포를 확인하였다.

Fig. 4-1-2(a)에서 보여 지듯이 SEM 이미지에서 TiC는 기지상인 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 달리 어둡게 보인다. 이를 통해 TiC의 분포를 예상할 수 있다. Fig. 4-1-2(b)는 Ti 원소의 분포를 mapping으로 나타내었다. TiC가 1.5 wt %이상 첨가될 때부터 TiC가 서로 뭉치는 현상이 뚜렷이 보이기 시작하였다. 뭉쳐진 TiC의 크기를 측정하기 위해 Fig. 4-1-3 후방산란전자 이미지를 활용하였다. TiC를 첨가한 시편에서 검정색과 진한 회색의 반점이 보여 지는데 이는 TiC가 뭉치면서 나타나는 명암차이 때문이다. 후방산란전자 이미지를 토대로 측정해본 결과 TiC의 크기는 148 nm~1 μm 정도였다. 초기에 넣어준 TiC의 입자크기는 70 nm 이었는데 소결 후 TiC가 뭉치는 현상 (agglomeration)이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

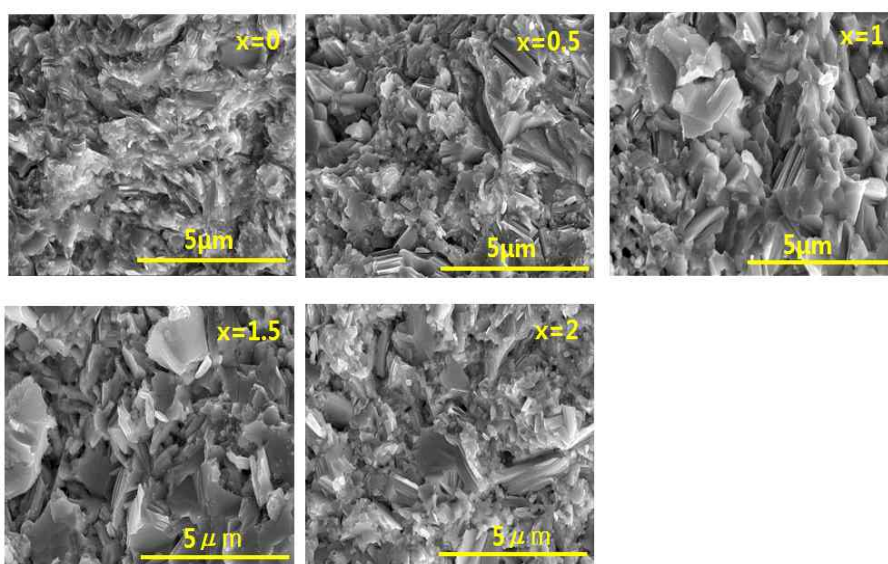


Fig.4-1 파단면의 미세구조

표 4-1 TiC첨가에 따른 평균밀도와 상대밀도

	x=0	x=0.5	x=1	x=1.5	x=2
평균밀도 (g/cm ³)	6.6389	6.5368	6.4101	6.3384	6.3416
표준편차	0.00747	0.00742	0.0169	0.0187	0.0182
상대밀도 (%)	96.52	95.23	93.56	92.69	92.91

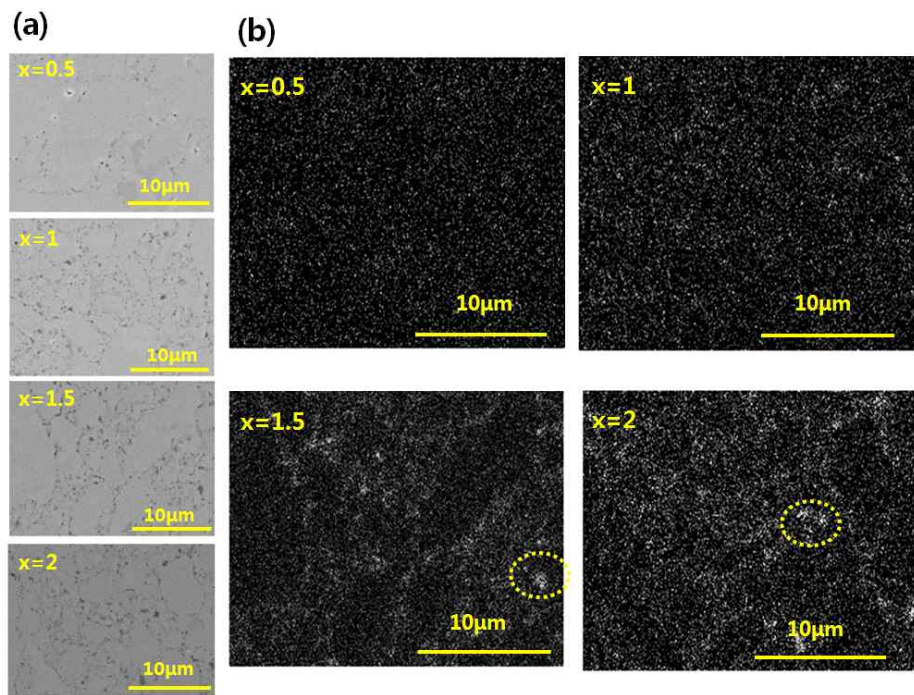


Fig. 4-1-2 (a)TiC 를 첨가한 시편의 SEM 이미지 (b)Ti 원소의 EDS mapping

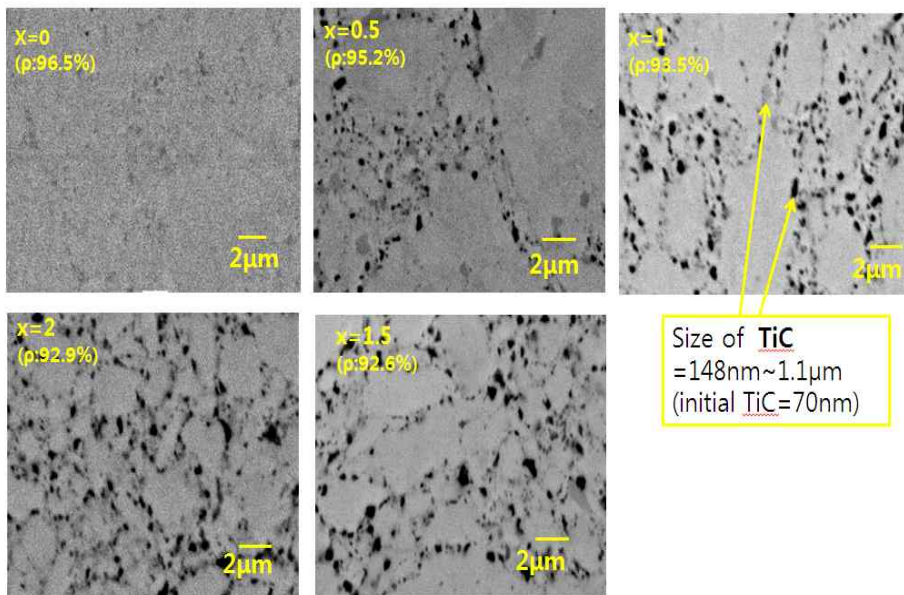


Fig. 4-1-3 후방산란전자이미지(Back scattered electron image)

4-2. XRD 분석

제조한 벌크시편의 조성분석을 위해 XRD를 측정하였다. Fig. 4-2-1은 SPS를 통해 제조된 시편의 XRD 데이터이다. 측정된 모든 피크는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (PDF #04-002-0106)에 해당되었으며 이는 모든 시편에서 단일상이 형성되었음을 의미한다. TiC를 2 wt % 첨가한 시편에서도 TiC피크는 발견되지 않았다. 첨가한 TiC의 양이 매우 적기 때문에 발견되지 않을 수 있으므로 로그스케일에서 확인해보았다. Fig. 4-2-2에서 주황색 선으로 표시된 부분이 TiC(PDF #00-031-1400)피크이며 로그스케일에서도 TiC피크는 발견되지 않았다. Li 등⁴⁾은 TiC의 첨가량이 5 wt %이하일 경우 XRD에서 발견되지 않는다고 보고하였다. 본 연구에서도 첨가한 TiC의 양이 5 wt % 이하이기 때문에 관측되지 않은 것이라고 생각된다.

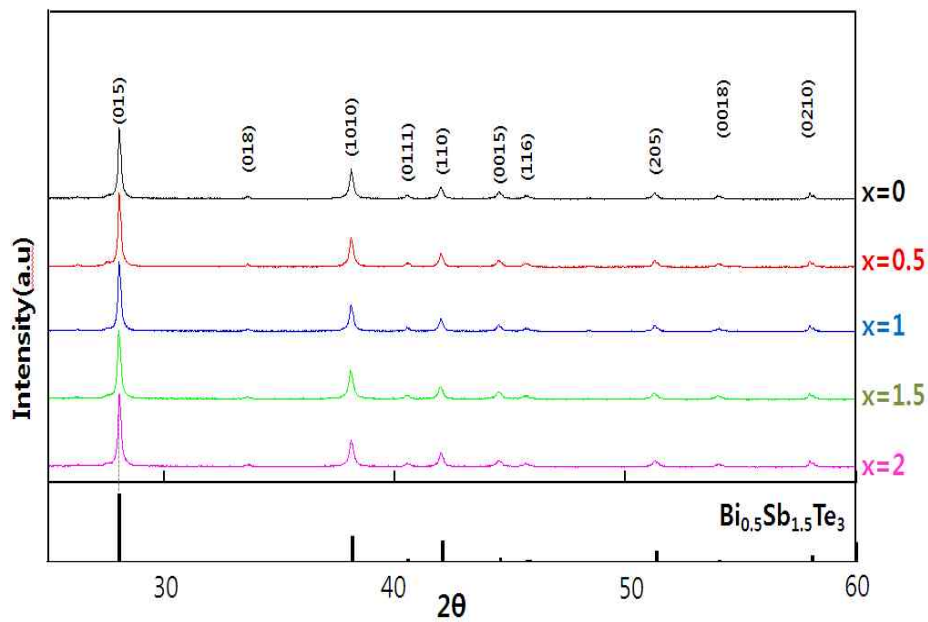


Fig. 4-2.-1 XRD

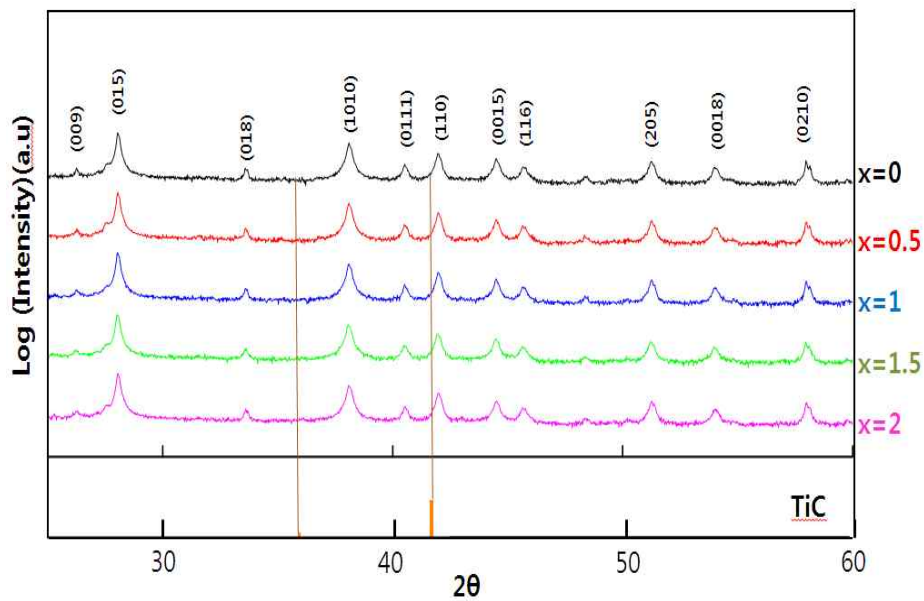


Fig. 4-2.-2 로그스케일 XRD

4-3. TiC 첨가제의 영향

4-3-1. 전기 전도도 변화

재료의 전기전도도를 상온에서 425K까지 측정하였다. Fig. 4-3-1 에서 모든 시편의 전기전도도를 나타내었고 그래프 내의 X는 TiC양을 의미한다. 모든 시편은 온도증가에 따라 전기 전도도가 감소하였다. Fig. 4-3-2 에서 보여 지듯 반도체의 정공의 농도와 이동도는 온도의존성을 보인다.⁵²⁾ Fig. 4-3-3 을 통해 반도체는 온도에 따라 정공의 농도가 일정한 extrinsic영역과 정공의 농도가 급격히 증가하는 intrinsic영역으로 나뉘는 것을 알 수 있다. intrinsic영역에서 온도 증가시 생성되는 정공을 식(4-2)의 n_i (intrinsic carrier)로 표현할 수 있다.

$$n_i = (N_{CB}N_{VB})^{1/2}\exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad \text{식(4-2)}$$

이때 N_{CB} 는 전도대 최소값에서의 effective density of state , N_{VB} 는 가전자대 최대값에서의 effective density of

state, E_g 는 에너지 갭, k_B 는 볼츠만 상수, T 는 온도이다. 식 (4-2)를 통해 정공농도 n_i 는 온도와 에너지 갭에 영향을 받는 것을 알 수 있다. Fig. 4-3-4는 에너지 갭이 다를 때 n_i 의 온도의존성을 나타내었다. 에너지 갭이 클수록 n_i 가 나타나기 시작하는 온도가 증가한다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 에너지 갭은 0.2 eV로 상온 이하에서부터 n_i 가 생성될 것이다.

Fig. 4-3-1에서 온도 증가에 따라 급격하게 전기전도도가 감소하는 이유는 n_i 가 생성되긴 하지만 extrinsic carrier의 농도에 비해 매우 작아서 온도증가에 따른 이동도의 감소에 더 큰 영향을 받기 때문이라고 생각된다. 375K이상에서 온도증가에 따라 전기전도도가 완만하게 감소하는데 이는 온도증가에 따른 n_i 의 증가가 큰 영향을 미치기 때문이라고 생각된다.

상온에서 전기전도도는 Fig. 4-3-5 에서 보여 지듯이 TiC를 첨가하지 않은 시편보다 TiC를 첨가한 모든 시편의 전기전도도가 더 높았다. 전기전도도는 식(2-14)에서 나타냈듯이 운반자농도와 이동도로 표현되기 때문에 전기전도도가 증가한 이유를 규명하기 위해 Hall 효과를 측정 하였다.

표4-2에서 보여 지듯이 정공의 농도는 TiC를 첨가함에 따라 증가하였고, 이동도는 감소하였다. 첨가제를 넣었을 때 복

합체의 정공농도가 증가하는 이유는 도핑효과 혹은 결함농도의 증가 때문일 수 있다. 도핑효과는 첨가제가 분해되어 기지상의 원자를 치환함으로써 정공을 생성하는 것이다. Chen 등⁵³⁾이 보고한 바에 따르면 TiC는 1000℃까지 분해되지 않아 열적안정성이 우수한 재료이다. 이를 통해 도핑효과에 의한 정공농도 증가의 가능성은 거의 없을 것이라고 생각된다. 그래서 정공농도의 증가는 결함농도의 증가 때문이라고 생각된다. Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃(R-3m, a=0.4292 nm c=3.046 nm)와 TiC(Fm-3m a=0.433 nm)의 격자 상수차이로 인해 격자불일치가 나타나고 그로 인해 point defect가 형성될 수 있다. V_{Bi}나 V_{Sb} 등이 형성되면 전기적 중성을 유지하기 위해 정공이 생성 될 것이다. Kröger-Vink 표기법을 이용해 표현하면 식(4-3)과 같다.⁵⁴⁾



격자 불일치에 의해 이러한 point defect가 형성되어 정공농도가 증가한 것으로 보인다.

TiC를 1 wt % 첨가하였을 때 가장 높은 전기전도도 값

(326 S/cm)을 나타내었고 이는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 비교했을 때 23% 증가한 수치이다.

TiC를 1.5 wt % 첨가하면 전기전도도가 약간 감소하는데 이는 정공농도의 증가(4%)보다 이동도의 감소(8%)가 더욱 크기 때문이다. TiC를 2 wt % 첨가하였을 때는 정공농도의 증가(3%)와 이동도의 감소(1%)가 거의 비슷하여 전기전도도가 일정해지는 것을 볼 수 있다.

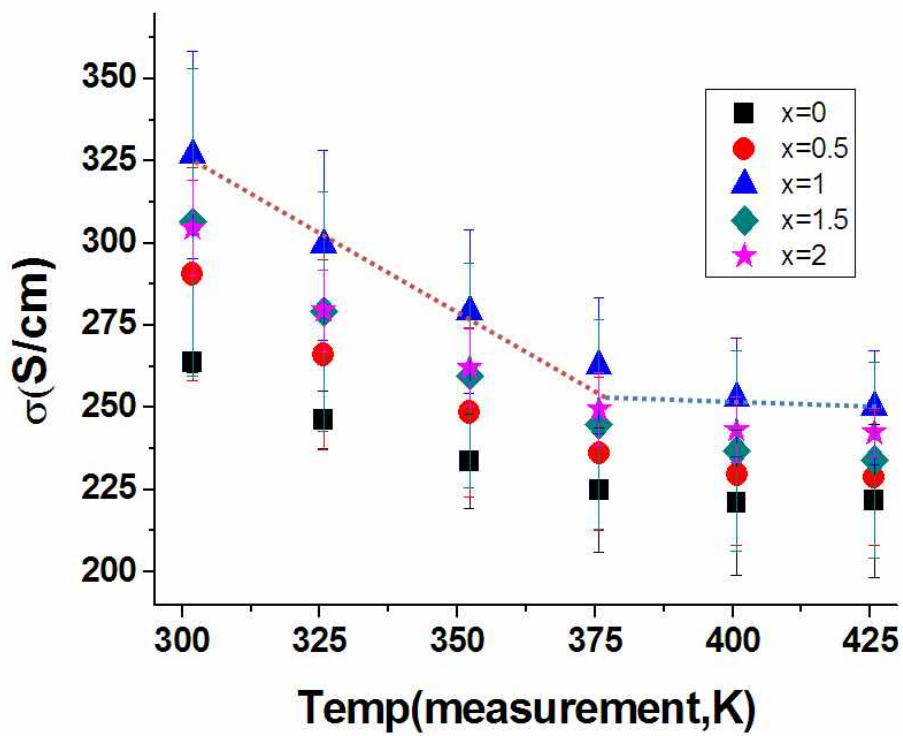


Fig. 4-3-1 온도증가에 따른 전기전도도

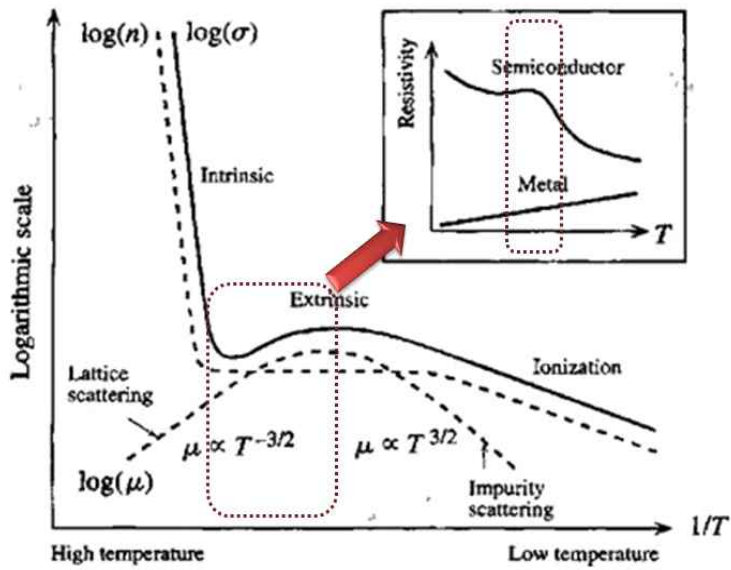


Fig. 4-3-2 정공농도와 이동도의 온도의존성

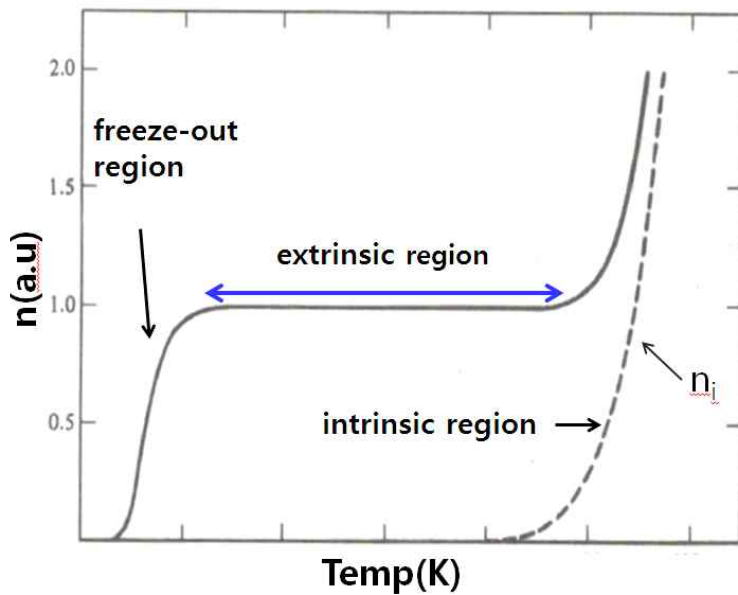


Fig.. 4-3-3 반도체의 정공농도의 온도 의존성

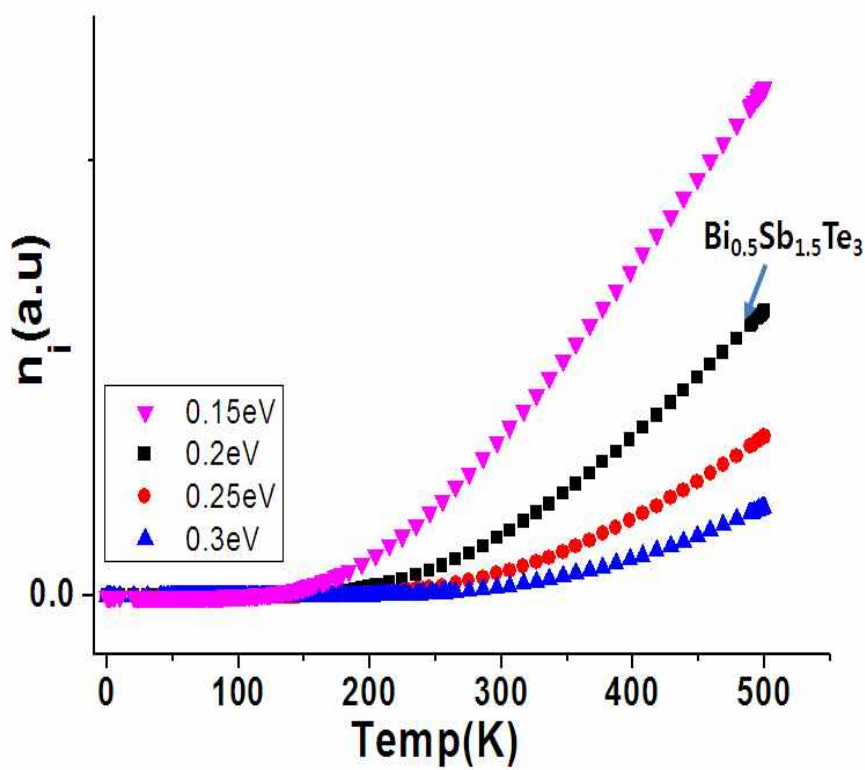


Fig. 4-3-4 에너지갭에 따라 n_i 의 온도 의존성

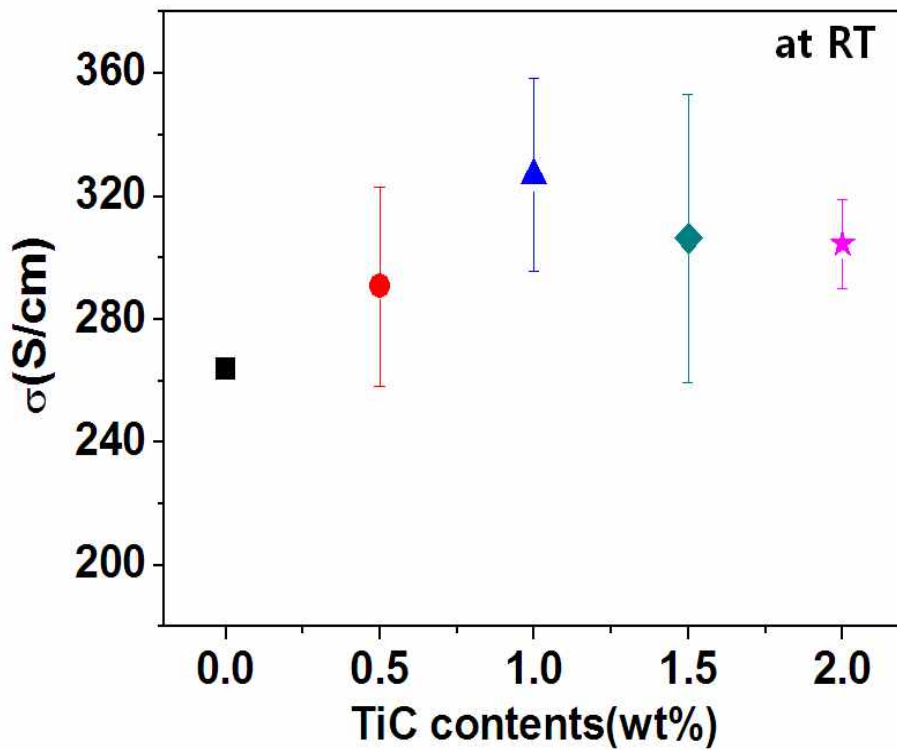


Fig. 4-3-5 상온에서의 전기전도도

표 4-2 Hall 효과를 통해 측정된 시편의 정공농도와 이동도

x=TiC첨가량	p($10^{19}/\text{cm}^3$)	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
0	0.8021	246.65
0.5	1.0016	208.25
1	1.4065	162.95
1.5	1.4610	150.05
2	1.5110	148.35

4-3-2. 열전도도 변화

재료의 열전도도를 상온에서 425K까지 측정하였다. Fig. 4-3-6에서 모든 시편의 측정온도에 따른 열전도도를 나타내었으며 그래프 내의 x는 TiC양을 의미한다.

열전도도는 식(2-17)과 같이 포논에 의한 열전도도와 정공에 의한 열전도도로 나뉜다. 일반적으로 하나의 운반자만이 열전달에 기여하기 때문에 식(2-17)로 표현되지만 전자와 정공 두 개의 운반자가 열전달에 기여하는 경우 식(4-4)처럼 bipolar 열전도를 고려해야한다. 이때, k 는 총 열전도도, $k_{lattice}$ 은 포논에 의한 열전도도, k_h 은 정공에 의한 열전도도, $k_{bipolar}$ 은 bipolar 열전도도 이고, L 은 로렌츠 상수, σ 은 전기전도도, T 는 온도이다.

$$k = k_{lattice} + k_{bipolar} + k_h = k_{Lattice} + k_{bipolar} + L\sigma T \quad \text{식(4-4)}$$

식(4-4)의 bipolar 열전도에 대해 간략하게 설명하면 다음과 같다. Fig. 4-3-7에서 보이듯이 가전자대내의 전자가 에너

지를 받아 여기 되면 전자와 정공이 생성된다. 이때 물체 내부의 온도구배에 의해 생성된 전자와 정공이 차가운 쪽으로 흐른 후에 재결합(Recombination)하면서 에너지 갭만큼의 열을 방출하는데 이때 발생한 열이 열전도도에 기여 하게 된다. 식 (4-4)에서 포논에 의한 열전도도는 온도에 $\frac{1}{T}$ 로 비례하기 때문에 온도증가에 따라서 감소하게 된다. Fig. 4-3-6에서 온도증가에 따른 열전도도의 증가에 대한 이유는 정공에 의한 열전도도의 증가나 bipolar 열전도의 증가로 생각할 수 있다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 같은 반도체는 온도 증가에 따라 intrinsic carrier가 생성되어 정공에 의한 열전도도가 증가할 수 있지만 이럴 경우 전기전도도 또한 같이 증가할 것이다. 하지만 본연구의 실험결과는 측정온도가 증가함에 따라 전기전도도가 감소했기 때문에 Fig. 4-3-6에서 측정온도에 따라 열전도도가 증가하는 것은 bipolar 열전도의 증가 때문일 것이다. Fig. 4-3-8(a)에 Ning 등⁵⁵⁾이 보고한 Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ 의 열전도도를 나타내었고, (b)에 Hu 등⁵⁶⁾이 보고한 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 의 열전도도를 나타내었다. 저온부에선 포논에 의한 열전도도가 우세하여 온도증가에 따라서 총 열전도도가 감소하지만 고온부에서는 bipolar 열전도의 증가 때문에 총 열전도도가 증가

하는 것을 실험적으로 증명하였다. 두 물질에서 bipolar 열전도도가 나타나는 온도가 다른데 이는 물질의 에너지 갭과 관련이 있다. bipolar 열전도도는 가전자대내의 전자가 에너지 갭만큼의 열에너지에 의해 여기 되어 발생하는데 물질마다 에너지 갭이 다르기 때문에 가전자대내의 전자가 여기 되기 위해 필요한 에너지가 다를 것이다. 즉 물질의 에너지 갭에 따라서 bipolar 열전도도가 나타나는 온도가 달라질 수 있다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 에너지 갭은 0.2 eV로 매우 작기 때문에 Fig. 4-3-9에서 보여 지듯이 50°C(350K)부근부터 bipolar 열전도도가 나타날 수 있다.

Fig. 4-3-10에서 상온에서의 열전도도를 비교하였다. 식 (4-3)을 이용해 포논에 의한 열전도도와 정공에 의한 열전도도로 분리하였다. 이때 bipolar 열전도도는 고려하지 않았는데 Fig. 4-3-9에서 알 수 있듯이 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 상온(300K)에서의 bipolar 열전도도는 무시할 만큼 작기 때문이다.

상온에서 열전도도를 비교한 결과 TiC가 첨가된 시편은 포논에 의한 열전도도가 감소하였다. 표4-3에 정공과 포논의 mean free path 차이를 나타내었다.⁵⁷⁾ 즉 정공의 mean free path보다 크고 포논의 mean free path보다 클 경우(100 nm

<첨가제의 크기($<3.5 \mu\text{m}$) 전범위의 포논을 산란시킬 확률이
 더 증가하여 포논에 의한 열전도도를 낮출 수 있다. 하지만 일
 정량 이상의 TiC가 첨가되었을 때 미세구조에서도 나타나듯이
 첨가제의 뭉침(agglomeration)현상이 나타난다. 이 때문에 포
 논에 의한 열전도도가 약간 증가하였다. 그래서 TiC가 1 wt
 % 첨가되었을 때 가장 낮은 포논에 의한 열전도도(0.6311 W/mK)를
 나타내었으며 총 열전도도 역시 0.8573 W/mK 으로
 가장 낮았다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 비교하면 21% 감소한 수치이다.
 TiC가 1.5 wt %~2 wt % 첨가되었을 때 포논에 의한 열전도
 도가 약간 증가하였지만 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 보다는 낮은 값을 보였
 다. 홀에 의한 열전도도는 첨가제 증가에 따라 정공농도가 증
 가하기 때문에 증가하지만 전체 열전도도에 미치는 영향이
 25% 내외로 미비하여 큰 영향을 미치지 못했다. 따라서 TiC
 의 첨가로 인하여 포논을 효과적으로 산란시킬 수 있었고 이
 는 포논에 의한 열전도도를 낮추는 효과를 나타내었다. 하지만
 일정량 이상의 TiC를 첨가하였을 때 뭉치는 현상으로 인해 포
 논에 의한 열전도도를 낮추는 효과가 감소하였다.

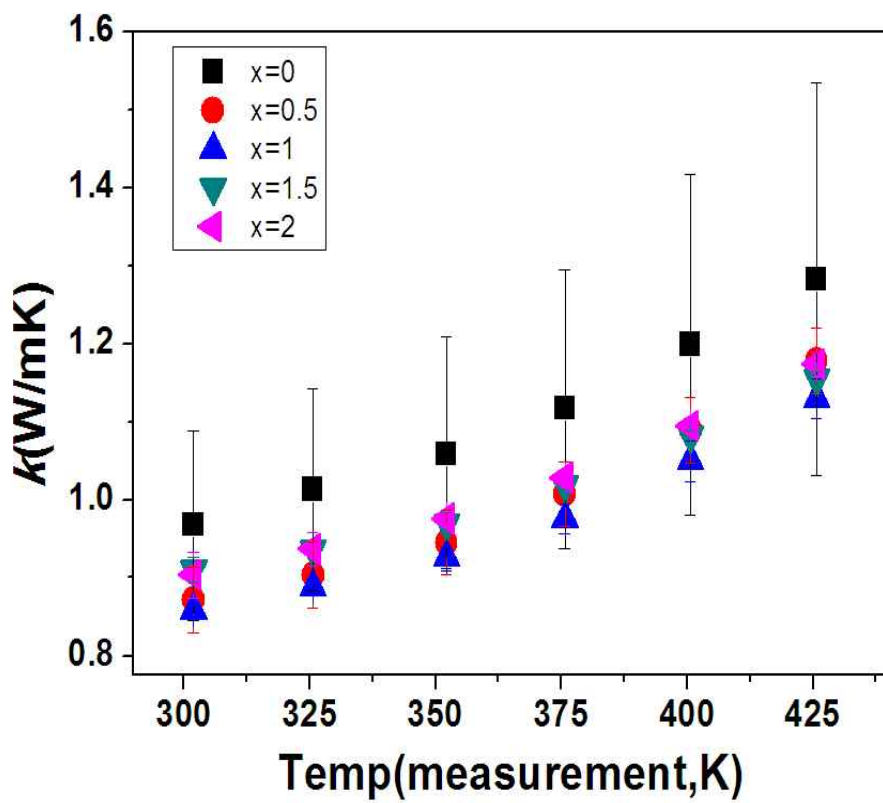


Fig. 4-3-6 측정온도에 따른 열전도도

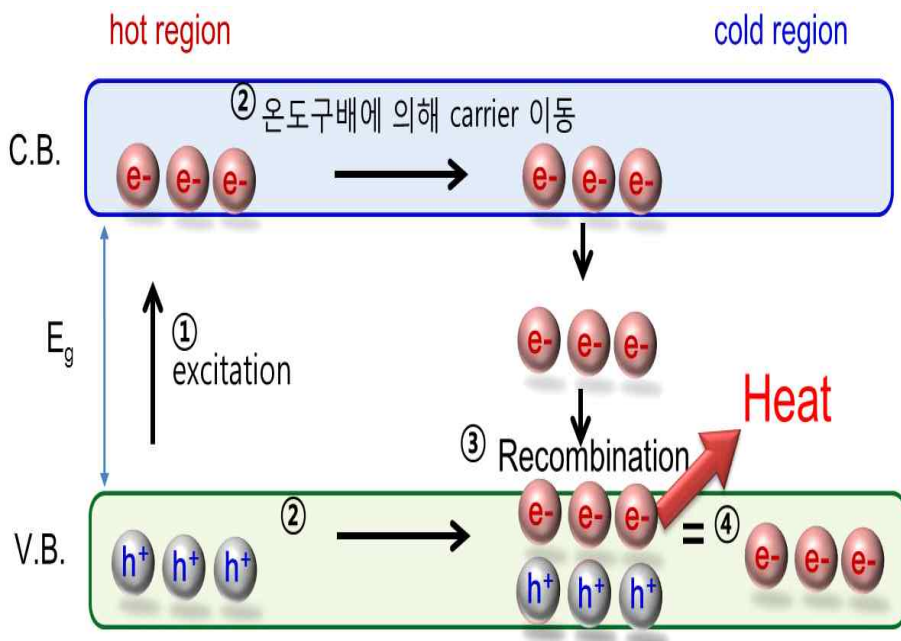


Fig. 4-3-7 bipolar 열전도도

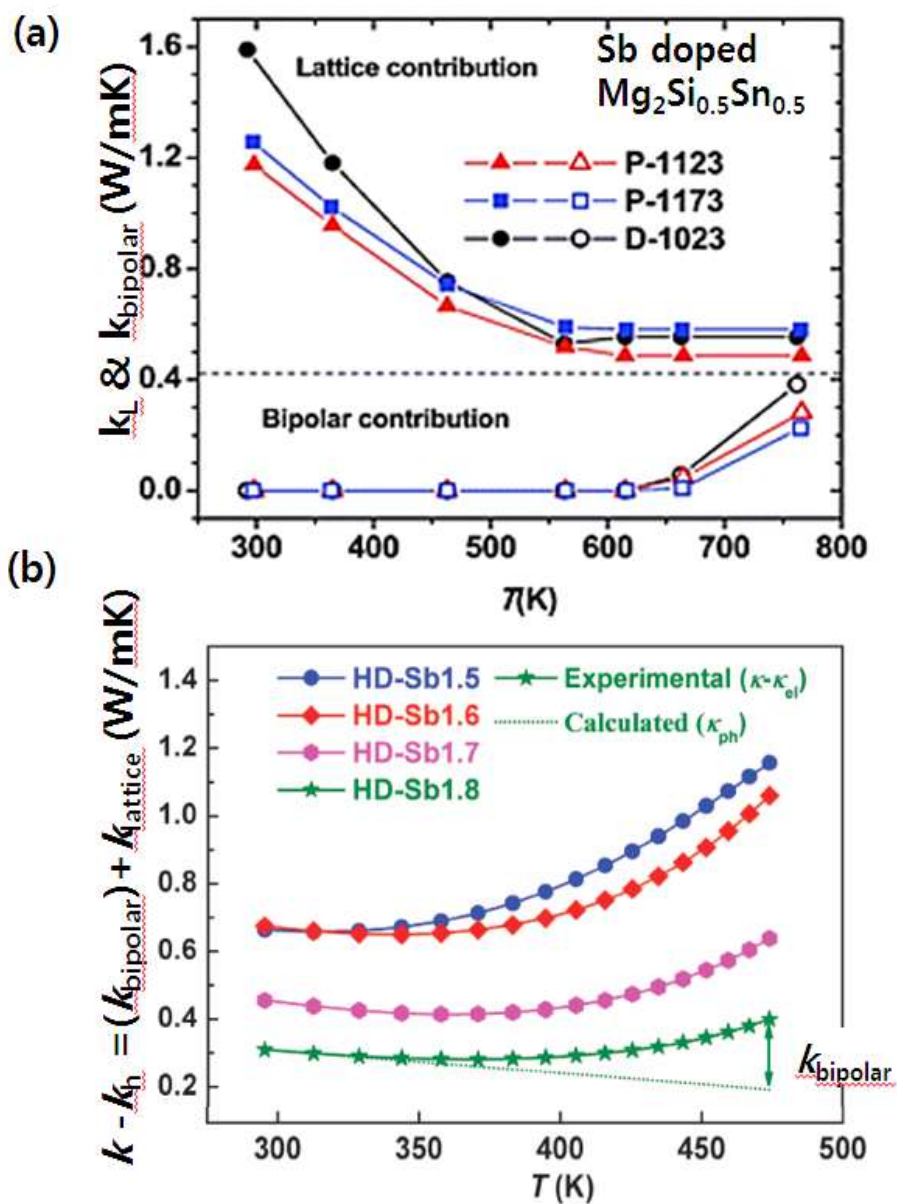


Fig. 4-3-8 (a)Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ (b) $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전도도

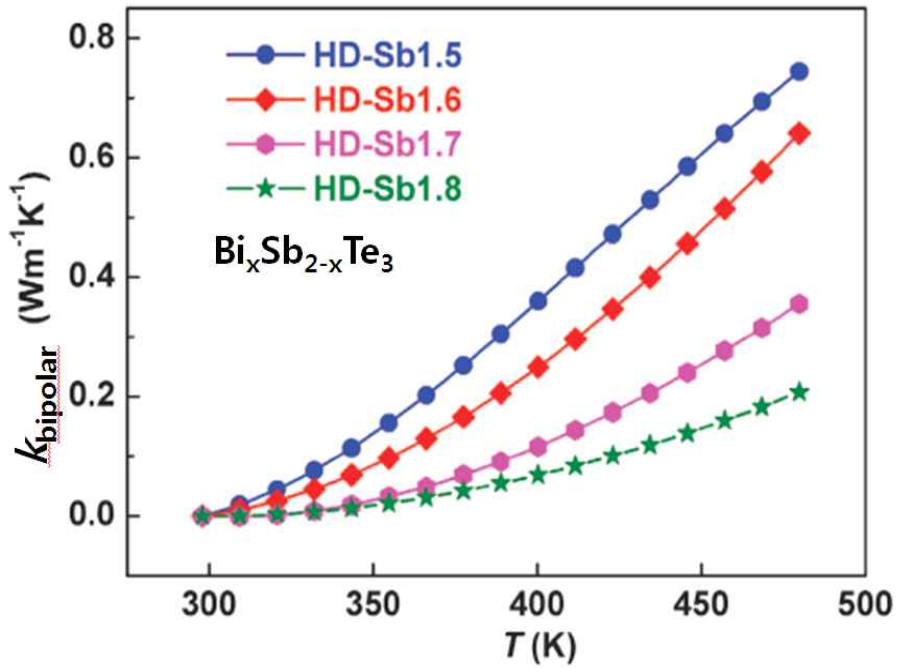


Fig. 4-3-9 온도별 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 의 bipolar 열전도도의 경향성

표4-3 포논과 전자의 mean free path

	phonon	hole
mean free path	0.3~3.5 μm	1~100 nm

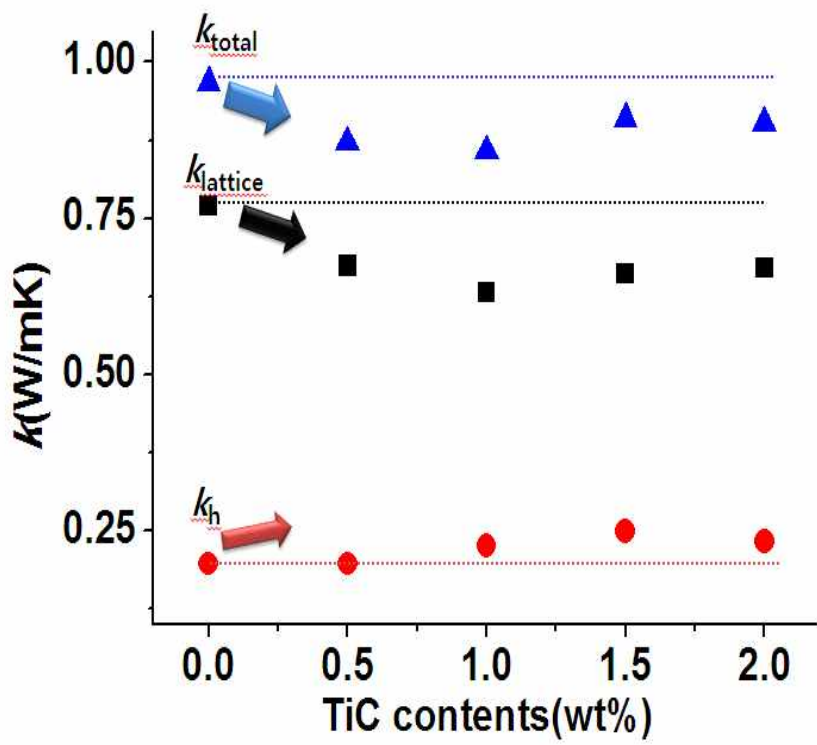


Fig. 4-3-10 TiC 첨가량에 따른 포논 및 정공에 의한 열전도도

4-3-3. 제백계수의 변화

재료의 제백계수를 상온에서 425K까지 측정하였다. Fig. 4-3-11에서 모든 시편의 제백계수를 나타내었고 그래프 내의 x는 TiC양을 의미한다. 측정된 제백계수가 (+)의 값을 나타내기 때문에 시편은 p-type 열전물질임을 알 수 있다. 제백계수는 온도가 증가함에 따라 증가하다가 감소하였다. 이러한 경향성은 정공의 농도와 온도로 표현되는 제백계수의 식(2-13)을 통해 설명될 수 있다.

상온에서 375K까지는 온도증가에 따라 제백계수가 완만하게 감소한다. 앞서 전기전도도의 온도의존성에 대해 설명한 것과 마찬가지로 상온~375K에선 n_i 가 나타나지만 extrinsic carrier의 농도에 비해 매우 작을 것이다. 그래서 운반자농도 증가에 의한 제백계수의 감소와 온도증가에 의한 제백계수의 증가가 복합적으로 작용하여 제백계수가 완만하게 감소한 것으로 생각된다. 375K이상에서 제백계수의 급격한 감소는 온도증가에 따라 n_i 가 급격히 증가하여 제백계수가 급격히 감소한 것이라고 생각된다.

Fig. 4-3-12은 상온에서 제백계수를 비교한 것이다. TiC를 첨가한 시편의 제백계수는 모두 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 제백계수 보다 높았다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 보다 TiC를 첨가한 시편의 정공 농도가 모두 높기 때문에 일반적으로 정공농도와 제백계수는 Pisarenko's relation에 따라 반비례하게 나타날 것이다. 하지만 본 연구에서 정공농도가 증가했음에도 제백계수가 증가하였는데 그 이유는 carrier filtering effect 때문이라고 생각된다.¹⁷⁾⁻²⁴⁾ TiC와 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 계면에서 형성된 potential barrier가 낮은 에너지의 정공을 차단해줌으로서 제백계수가 증가한 것이라고 생각된다. 정공이 가지는 에너지에 따라서 산란되는 확률이 달라질 때 제백계수는 식(2-18)로 표현될 것이다. 계면에서 형성된 적절한 potential barrier에 의해 낮은 에너지의 정공이 차단되면 정공의 평균에너지가 증가하게 된다. 즉 정공의 평균에너지와 페르미에너지 차이가 커지므로 제백계수가 증가한다. Fig. 4-3-13은 carrier filtering effect를 보고한 다른 논문들의 결과를 Pisarenko plot으로 비교한 결과이다.^{18),23)} 금속이나 반도체 첨가제를 넣은 논문들의 데이터는 첨가제를 넣지 않은 시편보다 높은 정공농도와 제백계수를 나타내었으며 계산된 제백계수 보다 높은 제백계수를 나타냈

다. 본 연구에서도 TiC를 넣은 시편의 제백계수가 해당농도에서 Pisarenko's relation에 의해 계산된 제백계수보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 상온에서 제백계수의 변화를 보면 TiC를 0.5 wt % 첨가했을 때 가장 높은 제백계수 269.9 $\mu\text{V/K}$ 를 나타냈다. TiC를 0.5 wt % 이상 넣었을 때 제백계수의 값이 약간 감소하는 것처럼 보인다. 하지만 Fig. 4-3-13에서 보면 해당농도에서 계산되는 제백계수보다 측정된 제백계수가 높으며 계산된 제백계수 대비 측정된 제백계수의 증가량은 지속적으로 증가하고 있다.

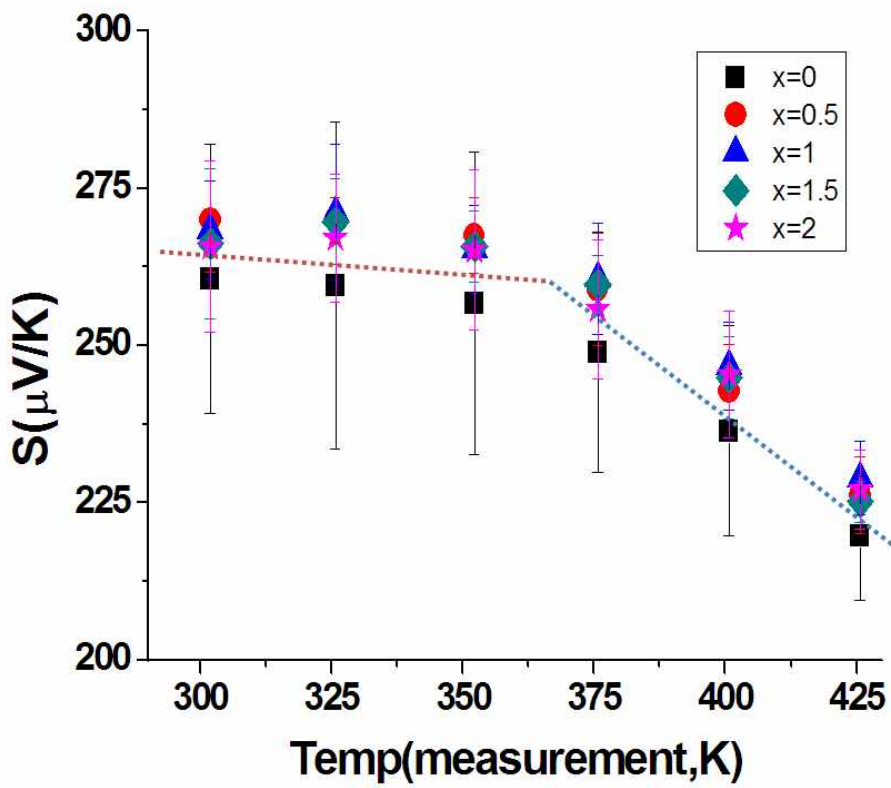


Fig. 4-3-11 온도에 따른 제백계수

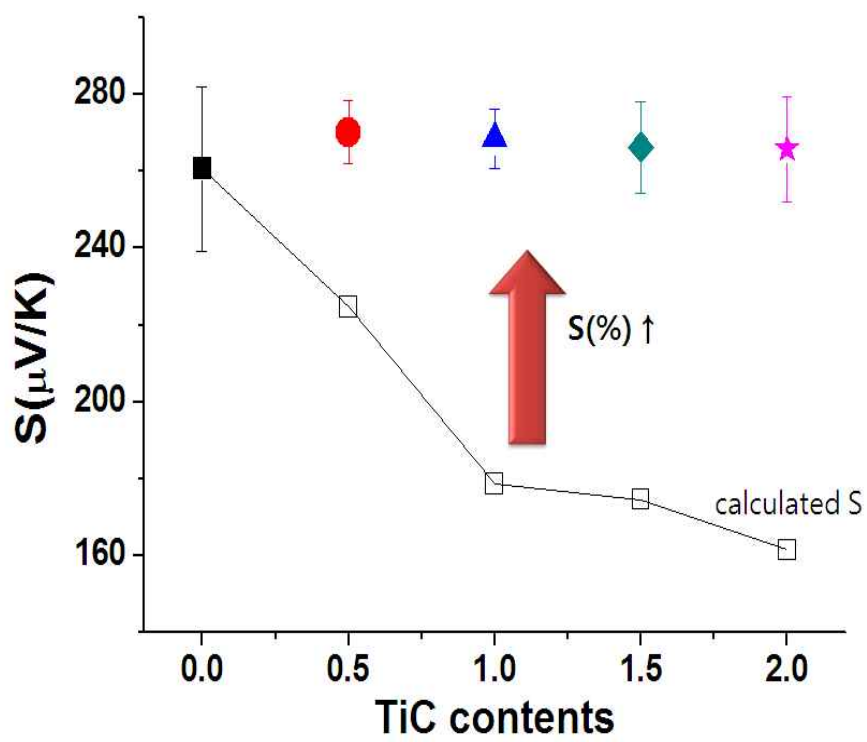


Fig. 4-3-12 TiC 첨가에 따른 제백계수

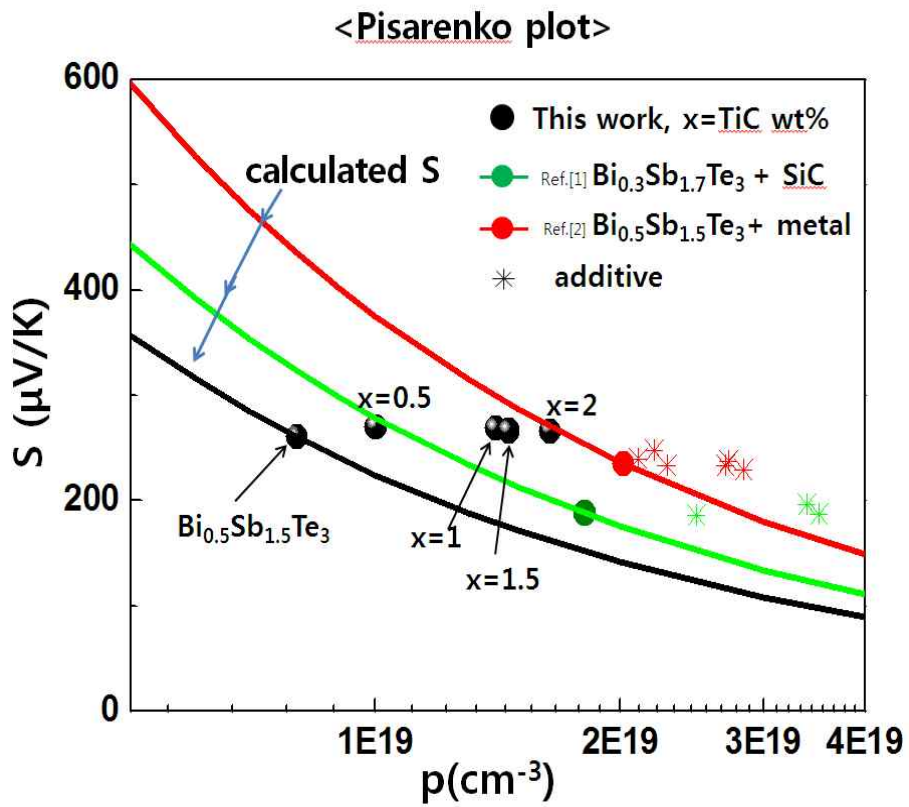


Fig. 4-3-13 Pisarenko plot을 통해 계산된 제백계수와 측정결과 비교

4-3-4. 성능지수의 변화

성능지수는 제백계수와 전기전도도, 열전도도로 계산할 수 있다. 상온~425K까지의 성능지수를 계산한 결과 TiC를 첨가한 시편의 성능지수가 더 높았다. 또한 Fig. 4-3-14을 보면 모든 시편은 온도증가에 따라 성능지수가 감소했는데 이는 전기전도도와 제백계수가 온도증가에 따라 감소하였고 열전도도는 증가하였기 때문이다. 그리고 모든 시편은 상온에서의 성능지수가 가장 높았다. Fig. 4-3-15은 상온에서 TiC첨가량에 따른 성능지수를 비교한 것이다. TiC를 1 wt % 첨가했을 때 가장 높은 성능지수인 0.83를 나타냈다. 이는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 과 비교하면 48% 증가한 수치이다.

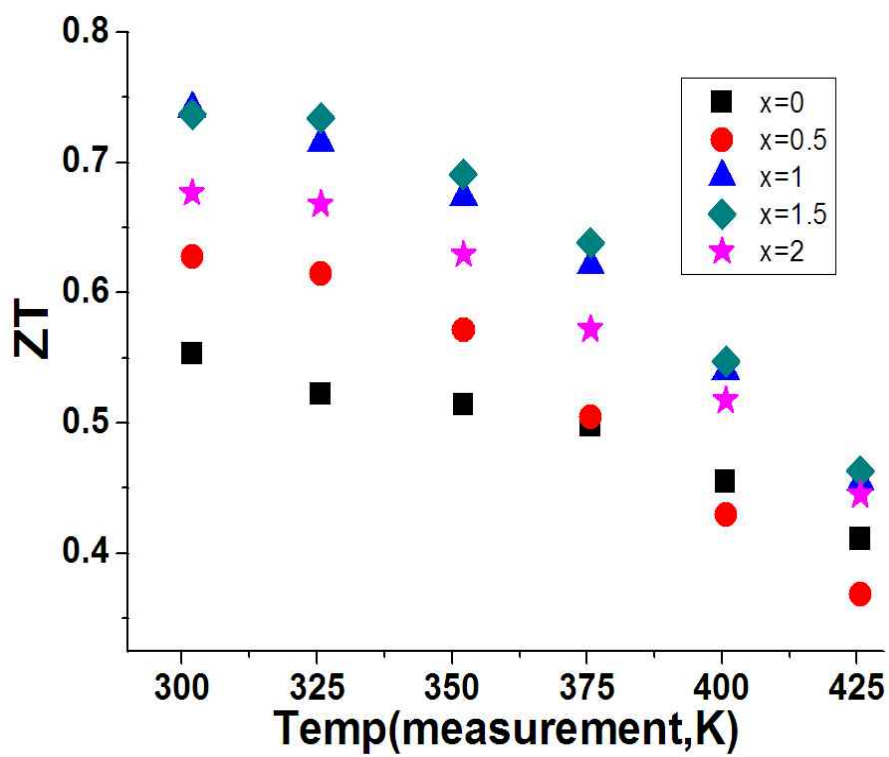


Fig. 4-3-14 온도증가에 따른 성능지수

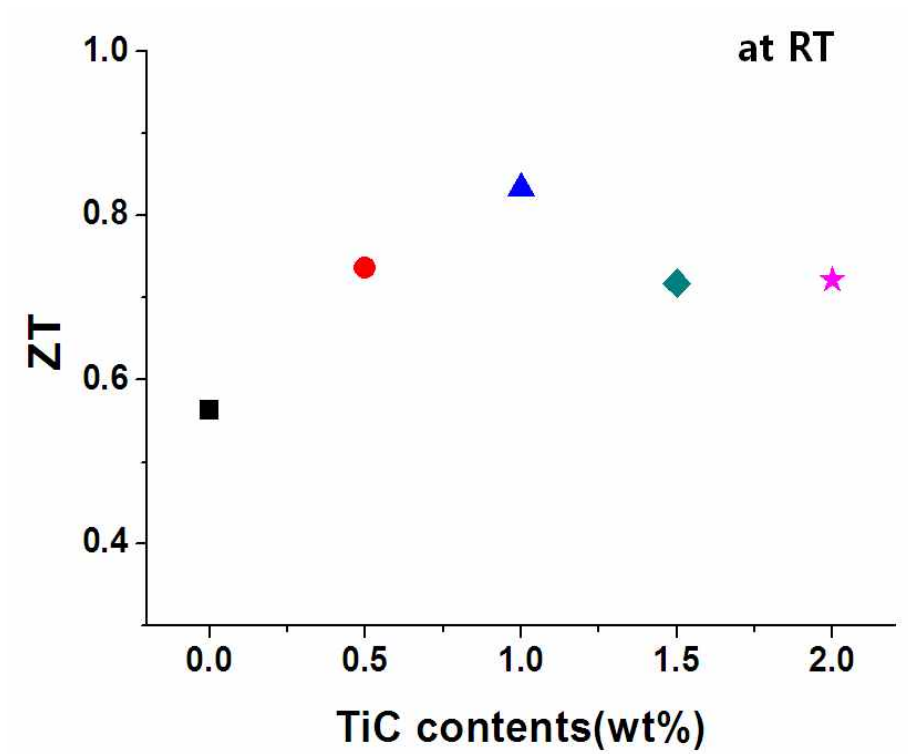


Fig. 4-3-15 TiC 첨가에 따른 성능지수

5. 결론

Bi-Te계 열전물질은 상온 영역에서 활용가능성이 높은 재료이다. p-type 열전재료는 Bi에 Sb를 치환하여 사용되는데 Jiang 등³⁵⁾, Kavei 등³⁶⁾은 Bi, Sb의 양에 따른 열전특성을 비교하여 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 조성에서 가장 높은 성능지수를 나타낸다고 보고하였다. 현재 상용화되어있는 Bi-Te계 열전모듈의 성능지수는 1내외이다. 성능지수가 1일 경우 효율은 10% 미만이기 때문에 성능지수를 높이려는 연구가 활발히 진행 중이다.

따라서 본 연구에서는 TiC의 첨가가 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 열전물질의 열전특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. TiC를 0.5 wt %~ 2 wt %까지 첨가하였다. 진공 용융법을 통해 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 를 제조한 후 ball milling을 통하여 잉곳분말과 TiC(0.5 wt %~2 wt %)를 혼합하였다. 벌크의 치밀화와 나노 크기의 TiC 입자성장을 막기 위해 통전 활성 소결법(spark plasma sintering)을 통해 시편을 제작하였다. TiC의 첨가가 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫 번째는 TiC를 넣은 시편에서 정공의 농도가 증가하였다. 이는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 TiC의 격자상수 및 결정구조차이로 인해 point defect가 증가했기 때문이라고 생각된다. 정공을 유발하는 point defect가 생성되어 TiC를 넣은 시편의 정공의 농도가 증가한 것으로 생각된다.

두 번째로는 TiC의 첨가가 carrier filtering effect를 유발하여 제백계수를 증진 시키는 효과가 있었다. 일반적으로 정공 농도가 증가할 경우 제백계수가 감소하게 된다. 하지만 본 연구에서 첨가한 TiC는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와의 계면에서 적절한 potential barrier를 형성하여 carrier filtering effect를 야기해 정공농도가 증가함에도 불구하고 제백계수를 증진시킬 수 있었다. 또한 carrier filtering effect를 보고한 다른 논문과 비교했을 때 비슷한 경향을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

세 번째로, 나노크기의 TiC를 넣어줌으로써 포논에 의한 열전도도를 낮출 수 있었다. 전자의 mean free path보다 크고 phonon의 mean free path보다 작은 나노 크기의 TiC를 첨가함으로써 포논의 산란확률을 높여 포논에 의한 열전도도를 낮

출 수 있었다. 하지만 일정량 이상에서는 TiC가 뭉치는 현상이 나타나 포논에 의한 열전도도를 낮추는 효과가 줄어들었다.

본 연구에서는 TiC를 첨가하여 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 전기전도도와 제백계수를 동시에 증가시킬 수 있었으며 또한 나노크기의 TiC가 포논의 산란 확률을 증가시킴으로써 포논에 의한 열전도도를 낮출 수 있었다. 상온에서 TiC를 1 wt % 첨가한 시편의 성능지수($ZT=0.83$)가 가장 높았고 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 성능지수와 비교하였을 때 48% 향상된 성능지수를 얻을 수 있었다. 이는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 에 TiC를 넣음으로써 열전도도를 낮춤과 동시에 전기전도도와 제백계수가 증가하였기 때문이다.

이를 통해 TiC의 첨가가 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 성능지수를 향상시키는데 효율적이라는 것을 확인하였으며 서로 상관관계가 있는 열전도도, 전기전도도, 제백계수를 독립적으로 제어하는 것이 가능하다는 것을 보여주었다. 다른 열전재료에도 적당한 크기 및 potential barrier를 형성할 수 있는 첨가제를 선택한다면 기존에 보고된 방법들에 비해 간편하게 열전재료의 성능지수를 향상시킬 수 있을 것 이라고 생각된다.

6. 참고문헌

1. X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang, M. Niino, Appl. Phys. Lett., 90, 012102, 2007
2. Y. Q. Cao, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. B. Zhang, J. P. Tu, Appl. Phys. Lett., 92, 143106, 2008
3. J. J. Shen, T. J. Zhu, X. B. Zhao, S. N. Zhang, S. H. Yang, Z. Z. Yin, Energy. Environ. Sci. 3, 1519, 2010
4. G. Li, J. Yang, Y. Xiao, L. W. Fu, Y. B. Luo, D. Zhang, M. Liu, W. X. Li, M. Y. Zhang, J. Am. Ceram. Soc., 38, 13-3817, 2015
5. 장문규, 전명심, 노태문, 김종대, 전자통신동향분석, 23, 6, 2008
6. B. Poudel, Q. Hao, J. Liu and M. S. Dresselhaus: Sci., 320, 634 2008
7. Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen and Z. Ren, Nano. Lett., 8, 2580, 2008
8. 김성웅, 물리학과 첨단기술, 2013
9. G. J. Snyder, Nat. Mater., 2008
10. L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 1993

11. L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev., B, 1996
12. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, Adv. Mater. Rev., 2007
13. 노종욱, 강찬영, 김우철, 이우영 , 첨단 에너지 변환 기술, 49, 9, 2009
14. I. H. Kim, S. M. Choi, W. S. Seo, D. I. Cheong, Nanoscale Res. Lett., 7:2 2012
15. J. Li, Q. Tan, J. F. Li, D. W. Liu, F. Li, Z. Y. Li, M. Zou, Adv. Funct. Mater., 23, 4317-4323, 2013
16. T. Zhang, Q. S. Zhang, J. J. Z, Appl. Phys. Lett., 98, 0221042011, 2011
17. D. K. Ko, Y. Kang, C. B. Murray, Nano Lett., 11, 2841-2844, 2011
18. S. W. Hwang, S. I. Kim, K. H. Ahn, J. W. Roh, D. J. Yang, S. M. Lee, K. H. Lee, J. Electron. Mater., 42, 7, 2012
19. S. I. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, K. H. Ahn, J.

Mater. Res., 27, 19, 2012

20. S. Sumithra, N. J. Takas, D. K. Misra, W. M. Nolting, P. F. P. Poudeu, K. L. Stokes, Adv. Energy. Mater., 1, 1141–1147, 2011

21. Y. Y. Li, D. Li, X. Y. Qin, X. H. Yang, Y. F. Liu, J. Zhang, Y. C. Dou, C. J. Song, H. X. Xin, J. Mater. Chem. C., 3, 7045–7052, 2015

22. Y. Y. Li, X. Y. Qin, D. Li, J. Zhang, C. Li, Y. F. Liu, C. J. Song, H. X. Xin, H. F. Guo, Appl. Phys. Lett., 108, 062104, 2016

23. J. Li, Q. Tan, J. F. Li, D. W. Liu, F. Li, Z. Y. Li, M. Zou, Adv. Funct. Mater., 23, 4317–4323, 2013

24. Y. C. Dou, X. Y. Qin, D. Li, H. X. Xin, J. Zhang, Y. F. Liu, C. J. Song, L. Wang, RSC Adv., 5, 34251–34256, 2015

25. S. W. Hwang, S. I. Kim, K. H. Ahn, J. W. Roh, D. J. Yang, S. M. Lee, and K. H. Lee, J. Electron. Mater., 42, 7, 2013

26. H. J. Goldsmid, “Introduction to Thermoelectricity”,

Springer Series in Materials Science, 2010

27. Thermanamic Electronics Corp., Ltd, “thermal electric ”, <http://www.thermonamic.com/products.asp?cid=385> (2016.05.14.)

28. Tecteg Corp., “thermal electric ”, <http://tecteg.com/thermoelectric-generator-power-bulk-materials-bite-pbte/>, (2016.05.14.)

29. Everredtronics LTD., “thermal electric ”, http://www.everredtronics.com/EN/TEM/thermoelectric_materials.html, (2016.05.14.)

30. 이순일, 서원선, CERAMIST, 18,4, 2015

31. Y. Pan, T. R. Wei, C. F. Wu, J. F. Li, J. Mater. Chem. C., 3, 2015

32. S. I. Kim, K. H. Lee, H. A Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder, S. W. Kim, Sci., 348, 6230, 2015

33. Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. C. Lan, B. Yu, D. Z Wang, G. Chen, Z. F. Ren, Nano. Lett., 8, 8, 2008

34. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. C. Lan, A. Minnich, B.

- Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Y. Chen, J. M. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren, *Sic.*, 320, 2008
35. J. Jiang, L. D. Chen, S. Q. Bai, Q. Yao, Q. Wang, J. *Cryst. Growth.*, 277, 258–263, 2005
36. G. Kavei, M. A. Karami, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 42, 67–73, 2008
37. A. F. Ioffe, *Physics of Semiconductors*, Academic Press, New York, 1960 (translated from Russian, *Fizika Poluprovodnikov*, Russian Academy of Sciences, Moscow, 1957
38. D. M. Rowe, “General Principle and basic Considerations.”, *Thermoelectric Handbook : Macro to Nano*, Edited by D. M. Rowe, CRC Press, New York, 2006.
39. J. Horák, K. Cermák, L. Koudelka, *J. Phys. Chem. Solids.*, 47, 8, 805–809, 1986
40. S. Chizhevskaya, L. Shelimova, *Inorg. Mater.*, 31, 9, 1083–1095, 1995

41. R. J. Mehta, Y. L. Zhang, H. Zhu, D. S. Parker, M. Belley, D. J. Singh, R. Ramprasad, T. B. Tasciuc, G. Ramanath, Nano Lett., 12, 4523–4529, 2012
42. G. Kavei, K. Ahmadi, A. K. Shadmehr, A. Kavei, Mater. Sci. Poland., 29, 2, 143–151, 2011
43. X. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, S. Q. Bao, X. K. Duan, Q. Q. Zhang, J. Alloys. Compd., 448, 308–312, 2008
44. L. D. Zhao, B. P. Zhang, J. F. Li, H. L. Zhang, W. S. Liu, Solid. State. Sci., 2008
45. Y. H. Zhang, G. Y. Xu, F. Han, Z. Wang, C. C. Ge, J. Electron. Mater., 2010
46. M. S. Saleemi, M. S. Toprak, S. H. Li, M. Johnsson, M. M. Muhammed, J. Mater. Chem., 2012
47. S. Ganguly, C. Zhou, D. Morelli , J. Sakamoto , C. Uher, S. L. Brock, J. Solid State Chem., 184, 3195–3201, 2011
48. A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren and G. Chen, Energy Environ. Sci., 2, 466–479, 2009
49. Mamoru Omori, Mater. Sci. Eng, A., 287, 2, 2000

50. 윤준도, 양철웅, 김종렬, 이석훈, “주사전자현미경 분석과 X선 미세분석” 청문각, 2005
51. 기술자료: Ecopia 홀효과 및 평가방법, 아이에스테크(주), 2010
52. S. O. Kasap, “Principles of Electronic Materials and Devices”, Third Edition, McGraw-Hill, 2005
53. Y. J. Chen, Y. Y. Deng, H. Zhang, L. H. Wang, J. H. Ma, Mater. Sci. Appl., 2, 1622-1626, 2011
54. Y. M. Ching, D. Birnie, W. D. Kingery, “Physical Ceramics”, John Wiley & Sons, Inc, 1997
55. H. P. Ning, G. D. Mastrorillo, S. Grasso, B. L. Du, T. K. Mori, C. F Hu, Y. Xu, K. Simpson, G. Maizza, M. J. Reece, J. Mater. Chem. A, 3, 17426, 2015
56. L. P. Hu, T. J. Zhu, Y. G. Wang, H. H. Xie, Z. J. Xu, X. B. Zhao, NPG Asia Materials, 6, e88, 2014
57. H. J. Goldsmith, A. W. Penn, Phys. Lett. A 27, 523, 1968

abstract

MiDuk Yoo

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Thermoelectric(TE) materials can convert thermal energy directly into electrical energy through a phenomenon called Seebeck effect and, vice-versa, through a phenomenon called Peltier effect. TE materials have received great attention, due to the ever-increasing demands of renewable energy. Bismuth telluride(Bi-Te)-based alloys are one of the important TE materials and most commonly used in the range of room temperature (RT) to 200°C. Among p-type Bi-Te alloys, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ has already been successfully industrialized due to its high electrical conductivity and Seebeck coefficient. It can be used in a wide range of applications by enhancing the dimensionless figure of merit(ZT).

Many studies have been carried out to enhance ZT of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ through doping and nano-structuring. But there has been no study about the effect of adding nano TiC particles on the TE properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ to the best of our knowledge. In this work, the effects of TiC addition on TE properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ were investigated.

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ with x wt % TiC (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) was prepared using ball milling and consolidated by SPS (spark plasma sintering), which is a rapid consolidation technique. With increasing the amount of TiC, electrical conductivity was enhanced due to an increase in hole concentration caused by lattice mismatch. Higher Seebeck coefficient was obtained with an increase in TiC, although hole concentration was increased. These results can be explained in terms of carrier filtering effect. Nano TiC particles led to a decrease in thermal conductivity through scattering of phonon. Consequently, the highest ZT at RT was obtained with 1 wt % TiC,

which was 48% higher than the ZT of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ without TiC addition.

In this study, we have obtained a very significant improvement in TE properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. The addition of TiC led to an increase in electrical conductivity and Seebeck coefficient while it decreased thermal conductivity of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. These three parameters of ZT could be controlled independently through adding nano size TiC into $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

Key words : Thermoelectric, SPS, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, carrier filtering effect, TiC, additive

Student ID: 2014-22523